Mirela Călinescu Ileana Şerban

Bases de la chimie inorganique

Editura Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

229 311

Mirela Călinescu **Ileana Şerban**

Bases de la chimie inorganique

Editura Universităţii din Bucureşti
– 2 0 0 1 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA IV 516878

406/01

Referenți științifici: Prof. dr. Maria NEGOIU
Conf. dr. Fl. ZĂTARU

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucureşti
C20014770

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
CĂLINESCU, MIRELA

Bases de la chimie inorganique / Călinescu Mirela, Şerban Ileana. - București: Editura Universității din București, 2001
p.; cm.,
Bibliogr.
ISBN 973-575-519-X
I. Şerban, Ileana

546

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TABLE DE MATIÈRES

pag.

1. Structure de l'atome....1

1.1. Structure de la couche électronique de l'atome....1

Détermination de la charge spécifique de l'électron....2

Détermination de la charge élémentaire....3

Rayons canaux....5

Modèles atomiques. Le modèle atomique de Rutherford....7

Spectres atomiques....11

L'effet photoélectrique....13

Le modèle atomique de Bohr....14

Spectres de rayons X....19

L'expérience de Franck et Hertz....21

Le modèle atomique de Sommerfeld....23

L'introduction du nombre quantique magnétique....26

L'introduction du nombre quantique de spin....28

Le moment magnétique de l'électron....29

L'atome en mécanique ondulatoire....32

L'équation de Schrödinger....32

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes....36

Signification physique des nombres quantiques *l* et *m*....39

Signification géométrique des nombres quantiques....40

La fonction orbitale ψ. Signification de ψ^2....40

Probabilité de présence de l'électron....42

Le spin en mécanique ondulatoire....51

L'équation de Schrödinger pour l'atome polyélectronique....52

Le modèle vectoriel de l'atome....55

Répartition des électrons sur les niveaux énergétiques....59

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La classification périodique des éléments....64
Propriétés périodiques des éléments....69
1.2. Structure du noyau atomique....79
La radioactivité naturelle....79
Lois d'évolution d'une substance radioactive....83
Cinétique d'évolution d'une substance radioactive....84
Familles radioactives....85
Équilibre radioactif....87
La radioactivité artificielle....88
Types de réactions nucléaires....90
Réactions nucléaires spéciales....92
Structure du noyau atomique....96
2. Modèles de liaisons en chimie inorganique....104
2.1. Liaison d'électrovalence (ionique)....105
Polarisation des ions....115
2.2. Liaison covalente ou atomique....120
La liaison chimique dans la mécanique ondulatoire....122
La méthode de la liaison de valence....123
Types de covalences dans la méthode de la liaison de valence....128
L'hybridation des orbitales atomiques....130
Liaison σ et π délocalisées....138
Prévision de la géométrie des molécules....142
La méthode des orbitales moléculaires....147
Diagrammes d'orbitales moléculaires....153
2.3. Interactions de faible énergie....165
Liaisons par forces de Van der Waals....165
La liaison hydrogène....175
3. Étude expérimentale de la structure des molécules....181
3.1. Propriétés électriques des molécules....181
Polarisation électrique et structure moléculaire....181
3.2. Propriétés magnétiques de la matière....190

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le diamagnétisme....192
Le paramagnétisme....194
Le ferromagnétisme....199
L'antiferromagnétisme....202
Résonance paramagnétique électronique....203
Résonance magnétique nucléaire....206
3.3. Propriétés optiques des molécules....208
Spectres de rotation pure....210
Spectres de vibration-rotation....213
Spectres Raman....219
Spectres électroniques....222
4. L'état cristallin....227
Détermination de la structure des cristaux....229
Classification des mailles. Systèmes cristallins....232
Assemblages compacts des particules....235
Types de réseaux cristallins....238
Isomorphisme....252
Polimorphisme....254
5. Thermodynamique chimique....255
5.1. La thermodynamique des systèmes monophasés....255
Système thermodynamique....255
Premier principe de la thermodynamique....258
La thermochimie....263
Le second principe de la thermodynamique....272
Condition d'équilibre stable d'un système
thermodynamique. Potentiels thermodynamiques....278
Potentiel chimique....282
Équilibre chimique. Affinité chimique....286
5.2. La thermodynamique des systèmes hétérogènes.
La règle des phases....290
Bibliographie....299

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. STRUCTURE DE L'ATOME

1.1. STRUCTURE DE LA COUCHE ÉLECTRONIQUE DE L'ATOME

La matière a une structure discontinue. Cette idée a été développée au XIX-ème siècle sous le nom de la **théorie atomique**.

C'est Dalton qui, en 1803, a réintroduit la notion d'atome (utilisée depuis l'Antiquité), en supposant que chaque élément consiste en beaucoup d'atomes identiques. D'après Dalton, l'atome est indivisible.

De nombreux phénomènes (l'électrolyse, les décharges électriques dans des gaz) ont prouvé que l'atome n'est pas indivisible et que l'électricité est un constituant de la matière.

En 1834, M. Faraday a observé qu'au passage d'une charge électrique de 96490 C (un Faraday) on dépose sur les électrodes un équivalent-gramme de substance, quelque soit cette substance.

Si on admet que ce courant est dû aux ions, qui sont des particules matérielles chargées, un équivalent-gramme de n'importe quel ion porte la même quantité d'électricité: F coulombs. Un ion porte alors une charge:

$e = zF/N$, où z est la valence de l'ion et N est le nombre d'Avogadro.

Comme z est égal à 1,2,3..., la charge portée par un ion ne peut être qu'un multiple d'une charge élémentaire, pour laquelle Stoney (1881) a proposé le nom d'**électron**.

Les recherches sur les décharges électriques dans des gaz à basse pression, initiées par J. Plücker (1859) et continuées par W. Hittorf (1869) et W. Crookes (1876-1879), ont permis de mettre en évidence directement les électrons. Ces expériences ont été réalisées dans des tubes en verre, à basse pression et à haute tension. Si la pression est comprise entre 0,1 et 1 torr, le transport de l'électricité entre les électrodes est assuré par les ions du gaz. Lorsque la pression est plus basse (0,01-0,001 torr), on observe à la cathode un flux de rayons, appelés **rayons cathodiques**, qui produisent la fluorescence de la paroi du tube. Ces rayons se propagent en ligne droite avec une vitesse d'environ $1{,}5.10^{10}$ cm/s, produisent des effets mécaniques, subissent l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique, déchargent un électroscope chargé positivement et produisent l'apparition d'une charge électrique

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

négative sur les conducteurs qu'ils heurtent. On peut interpréter les phénomènes observés en admettant que, sous l'effet de la forte différence de potentiel, les particules neutres du gaz sont dissociées en particules chargées positivement et négativement; le gaz est donc ionisé. Sous l'influence du champ électrique, ces particules chargées sont accélérées vers la cathode et vers l'anode, respectivement. La luminescence correspond à l'énergie libérée sous forme de lumière lors de la collision de deux particules de signes contraires. Mais à la pression de 10^{-3} torr, la distance étant grande, la probabilité de collision devient très faible. Les particules positives se meuvent alors très librement dans le champ électrique et, ayant de plus une masse relativement importante, elles possèdent une énergie cinétique élevée et bombardent la cathode dont les atomes émettent alors des rayons cathodiques.

Ce sont Perrin et Thomson (1895) qui ont donné à la particule constituant les rayons cathodiques le nom d'électron.

Détermination de la charge spécifique de l'électron (l'expérience de J.J. Thomson)

Thomson (1897) a entrepris une étude quantitative sur les rayons cathodiques qui lui a permis de déterminer le rapport e/m.

L'appareil utilisé comporte: un tube en verre d'une forme spéciale (1), une cathode (2) et une anode percée (3), un système de fentes (4), un condensateur (5), un électro-aimant (6), un écran fluorescent (7) (figure 1).

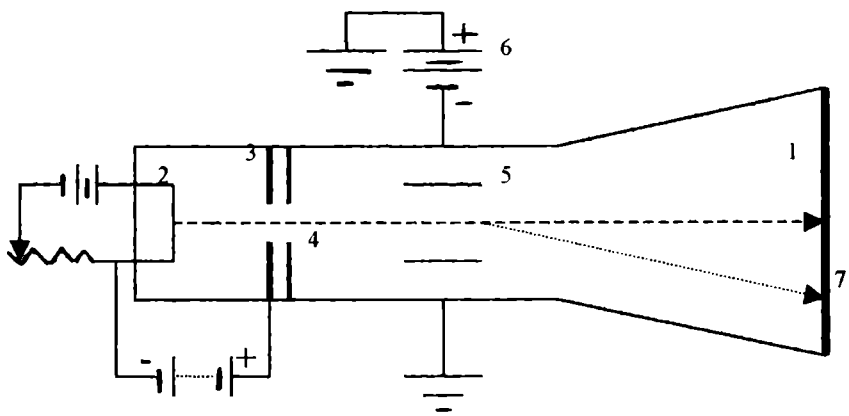


Figure 1. L'appareil de Thomson

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

S'il n'y a aucune action extérieure, les électrons émis par la cathode se propagent en ligne droite et à une certaine pression (10^{-3} torr) on obtient un point d'impact sur l'écran. En appliquant un champ magnétique d'intensité H perpendiculairement à la direction de propagation du flux de rayons cathodiques, la force magnétique *Hev* va modifier la trajectoire des électrons qui vont décrire un cercle de rayon *r*, sur lequel la force centrifuge va équilibrer la force magnétique:

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \quad \text{d'où} \quad \frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \tag{1}$$

Le rayon de la trajectoire, *r*, peut être mesuré. La vitesse des électrons est déterminée en appliquant, en même temps, un champ électrique d'intensité *E*, de manière à compenser la déviation produite par le champ magnétique. Quand les électrons reviennent à la trajectoire rectiligne, on peut écrire l'égalité des forces magnétique et électrique:

$$Hev = eE \tag{2}$$

On aura donc:

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r} \tag{3}$$

La valeur qu'on a trouvée pour *e/m* est de $1{,}759.10^{11}$C/Kg.

Détermination de la charge élémentaire
(l'expérience de Millikan)

Indépendamment l'un de l'autre, F. Ehrenhaft et R.A. Millikan (1909) ont déterminé la charge de l'électron. La méthode comporte la détermination de la force exercée par un champ électrique sur des gouttes d'huile ou de mercure, chargées électriquement et qui tombent librement entre les plaques d'un condensateur. Le dispositif utilisé est formé d'une inceinte vidée contenant le condensateur plan (1) entre les armatures duquel il est possible de faire pénétrer par une petite ouverture des gouttelettes d'huile, à l'aide d'un pulvérisateur (2). On fait du vide par la pompe (3) et on mesure la pression dans l'inceinte à l'aide du manomètre (4). Un faisceau de rayons X (5) irradiant l'espace situé entre les plaques du condensateur crée des ions qui se fixent sur les gouttelettes. L'observation est réalisée à l'aide d'un microscope (6).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

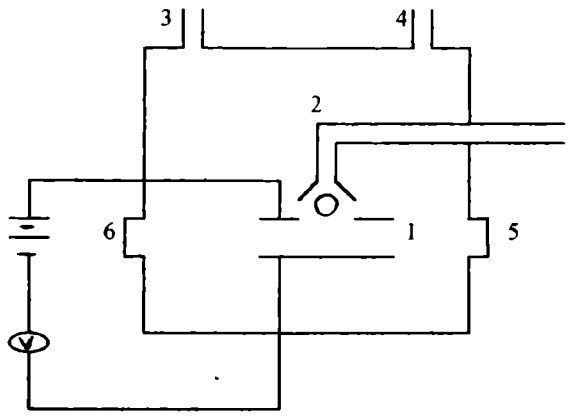


Figure 2. L'appareil de Millikan

Dans un milieu, tel que l'air, les gouttelettes non chargées sont soumises à:

-leur poids, c'est à dire à une force de pesanteur F_p dirigée de haut en bas et dont l'expression est:

$$F_p = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g \qquad (4)$$

où m = masse, ρ = masse spécifique, r = rayon de la goutte et g = accélération de la pesanteur;

-à la poussée d'Archimède F_a, due au volume d'air déplacé et dirigée en sens inverse à F_p:

$$F_a = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_a g \qquad (5)$$

où ρ_a = masse spécifique de l'air.

En comptant positivement les forces dirigées de haut en bas, la force résultante, F, sera:

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_a) g \qquad (6)$$

la chute étant uniformement accélérée.

Il faut encore considérer la force de frottement (force de Stokes), F_r, due à la vitesse de chute v_1 et qui s'oppose à la force F:

$$F_r = 6\pi\eta r v_1 \qquad (7)$$

η= coefficient de viscosité. Lorsque ces deux forces sont égales, le mouvement devient rectiligne uniforme; la vitesse obtenue est la vitesse limite de la goutte:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_a)g = 6\pi\rho r v_1 \qquad (8)$$

d'où :
$$r = \frac{3\sqrt{2}}{2}\frac{\sqrt{v_1}}{\sqrt{g(\rho - \rho_a)}} \qquad (9)$$

Cette vitesse peur être déterminée expérimentalement en mesurant le temps nécessaire à une goutte pour parcourir une distance d.

Si on charge électriquement les gouttelettes en ionisant l'atmosphère et si on applique une différence de potentiel entre les armatures du condensateur, le champ électrique ainsi crée, E, exercera sur une goutte de charge q, une force F_e = qE. En choisissant convenablement la polarité des plaques, la force électrique pourra faire s'élever une certaine goutte, avec une vitesse v_2. La force limite sera alors atteinte lorsque la résultante de toutes ces forces sera nulle:

$$6\pi\eta r v_1 + 6\pi\eta r v_2 = qE \qquad (10)$$

$$q = \frac{6\pi\eta r(v_1 + v_2)}{E} \qquad (11)$$

Les résultats montrent que les différentes valeurs absolues de charges, mesurées dans différentes expériences, sont des multiples entiers d'une charge élémentaire e = $1{,}602.10^{-19}$ C, exactement égale à la moindre charge déterminée dans les processus électrochimiques.
En connaissant le rapport e/m, on peut calculer la masse de l'électron: m = $9{,}11.10^{-31}$Kg.

Rayons canaux. La découverte du proton

Les décharges électriques dans des gaz à une pression pas trop faible (10^{-1}torr), effectuées dans un tube en verre qui comporte comme cathode un disc percé (Goldstein, 1886), ont permis de mettre en évidence la présence des rayons positifs. Ceux-ci se forment derrière les canaux pratiqués dans la cathode, c'est pourquoi ont été appelés **rayons canaux**. Ils sont obtenus par l'ionisation des atomes du gaz et sont déviés inversement aux électrons dans des champs magnétiques et électriques. Les valeurs déterminées pour le rapport e/m sont dépendantes de la nature du gaz qui remplit le tube. Une charge élémentaire positive libre n'existe pas.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le cas d'hydrogène, la particule chargée positivement et de masse approximativement égale à celle de l'atome lui-même est appelée **proton**. La charge électrique du proton a la même valeur que celle de l'électron, mais de signe opposé.

Les ions positifs peuvent être obtenus par pulvérisation cathodique (à partir du métal ou de ses sels), par des collisions avec des électrons lents émis par un filament ou par des étincelles de haute fréquence entre des électrodes métalliques. En bombardant dans une atmosphère raréfiée les atomes d'azote par des particules α (hélions), Rutherford a pu faire éliminer de ceux-là des particules chargées positivement, dont le rapport de leur charge à leur masse était le double de celui des rayons incidents. C'étaient des H^+. Ce type de réaction a été étendu à un grand nombre d'éléments légers comme le bore, le fluor, le sodium, tous ceux-ci, bombardés par des hélions, libéraient des protons.

Comme $1Faraday = Ne$ et $1_H = Nm_H$,

$$\frac{e}{m_H} = \frac{1Faraday}{1_H} \tag{12}$$

où on a désigné par 1_H la masse relative de l'hydrogène et par m_H sa masse absolue. On obtient ainsi: $m_H/m = 1837,5$, ce qui signifie que la masse de l'atome d'hydrogène est 1837,5 fois plus grande que celle de l'électron.

L'unité de charge positive est donc liée à une particule lourde, tandis que l'électron est une particule légère.

Le nombre maximum de charges négatives qu'un atome peut perdre est égal au nombre d'électrons qu'il possède. Puisque les atomes sont électriquement neutres, le nombre d'électrons d'un atome doit être égal au nombre de charges positives.

La découverte des rayons X (1895) a eu une contribution déterminante à la connaissance de la matière. Ayant de longueur d'onde très petite, les rayons X pénètrent dans la matière en faisant vibrer les électrons; ceux-ci émettent des radiations de même fréquence que celle incidente, mais dans toutes les directions: il s'agit de rayons X diffusés (ou secondaires). La théorie électromagnétique classique de la diffusion des rayons X, élaborée par Thomson, conduit à une relation entre l'intensité de la lumière diffusée et le nombre d'électrons de l'atome, Z:

$$I = I_0 \exp(-\frac{8\pi nZe^4}{3m^2c^2}x) \tag{13}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

où: I_0 = l'intensité de la radiation incidente, I = l'intensité de la radiation diffusée, x = l'épaisseur de la couche de matière, c = la vitesse de la lumière, n = le nombre d'atomes par cm^3, Z = le nombre d'électrons d'un atome, m = la masse et e = la charge de l'électron.
En utilisant des rayons X de $\lambda \approx 1Å$ et en mesurant l'intensité des rayons X secondaires, C.G. Barkla (1904) a déterminé le nombre d'électrons d'un atome pour les éléments légers en trouvant que ce nombre est approximativement égal à la masse atomique.

Modèles atomiques

Le modèle atomique de Rutherford

En sachant que les électrons et les particules chargées positivement sont les constituants principaux des atomes, le problème qui se pose est de les répartir dans un entier qu'il soit neutre de point de vue électrique.

J. J. Thomson (1904) fut le premier à proposer une représentation de l'atome. Selon ce modèle, appelé "pudding aux raisins" l'atome serait une sphère chargée positivement, dans laquelle les électrons seraient répartis tel que l'atome soit électriquement neutre.

Perrin, Lenard et Nagaoka ont conçu un modèle dynamique où les charges positives concentrées dans un noyau sont entourées par les électrons. Ce modèle ne rend pas compte de la stabilité de la matière, puisque d'après la théorie classique de l'électromagnétisme une particule chargée, en mouvement accéléré, doit émettre continuellement du rayonnement. L'énergie des électrons va ainsi diminuer et ils finiront par tomber sur le noyau.

Ce modèle planétaire de l'atome a été adopté définitivement par suite aux expériences de Rutherford.

En bombardant une mince feuille en or par un faisceau de rayons α émis par une source radioactive (le tout étant placé dans une ampoule en verre recouverte de sulfure de zinc et dans laquelle règne un vide poussé) (Figure 3), Rutherford constata que les rayons α traversaient la feuille métallique sans afaiblissement notable. Parce que les particules α peuvent traverser la matière sans interaction, on a conclu que celle-ci a une **structure lacunaire**.

L'étude de la compréssibilité des gaz sous très fortes pressions conduit à attribuer aux atomes des dimensions de l'ordre de 10^{-8} cm. Ces résultats joints à ceux relatifs à l'électron montrent que le noyau et l'électron sont très petits par rapport à l'atome.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cependant, une faible partie des particules α ont subi une déviation et quelques scintillations du sulfure de zinc se produisent même à l'arrière de l'ampoule.

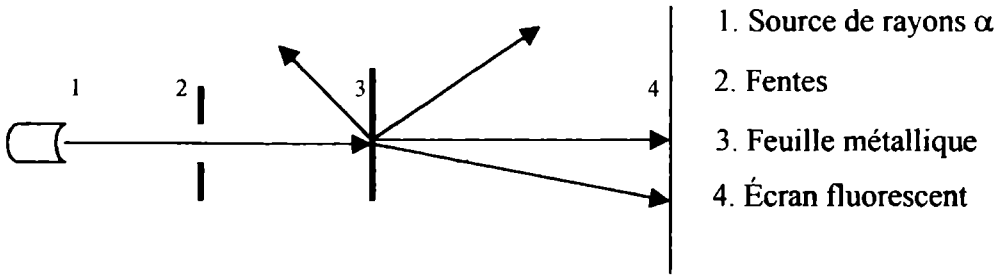


Figure 3. La diffusion des particules α par des feuilles métalliques

Pour interpréter ces observations, Rutherford suggéra que la quasi-totalité de la masse de l'atome était concentrée dans un noyau minuscule, chargé positivement, autour duquel tournent les électrons. La cohésion de l'ensemble, électriquement neutre, est assurée par des interactions électrostatiques.

En mesurant l'angle de déflexion et la distance minimale à laquelle la particule α peut s'approcher du noyau, Rutherford a déterminé la charge positive du noyau, Z.

La particule est soumise de la part du noyau à une force centrale répulsive de type coulombien et elle décrit une branche d'hyperbole de foyer le noyau (Figure 4).

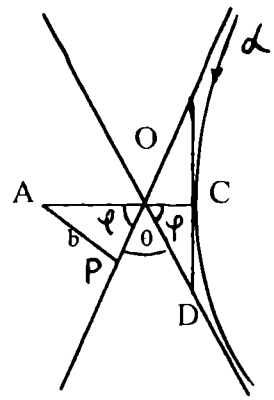


Figure 4. Trajectoire de la particule α

Soit +2e la charge, M la masse et v_0 la vitesse initiale de la particule α, v sa vitesse dans le point C et +Ze la charge du noyau, qui se trouve en A. Si on note aussi l = AC la distance minimale entre le noyau et la particule α et b = AP la distance entre le noyau et la direction initiale de la particule α, on peut écrire:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$l = AO + CO = \frac{b}{\sin\varphi} + \frac{b}{tg\varphi} \tag{14}$$

parce que CD = AP = b.

Les lois de concervation du moment cinétique et de l'énergie donnent:

$$Mv_0 b = Mvl \tag{15}$$

$$\frac{Mv_0^2}{2} = \frac{Mv^2}{2} + \frac{2Ze^2}{l} \tag{16}$$

Tenant compte des relations 14-16 et du fait que: $\varphi + \frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{2}$, on obtient:

$$b = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2} \cdot \frac{1}{tg\frac{\theta}{2}} \tag{17}$$

$$l = \frac{2Ze^2}{Mv_0^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\frac{\theta}{2}}\right) \tag{18}$$

On obtient donc une relation entre la charge du noyau, Z, l'angle de déflexion θ et la distance minimale noyau-particule α. Pour $\theta = 180^0$,

$$l_0 = \frac{4Ze^2}{Mv_0^2} \tag{19}$$

Geiger, Marsden et Chadwick ont calculé ainsi les charges de quelques noyaux et ils ont obtenu des valeurs qui sont en accord avec celles de Barkla.

Comme par l'interaction entre une particule α et un électron, le mouvement de la particule α n'est pas sensiblement modifié (l'électron étant 7000 fois plus léger que la particule α), cette expérience a établi l'existence du noyau atomique et donc la valabilité du modèle planétaire de l'atome.

D'après le modèle planétaire de Rutherford, presque toute la masse de l'atome est concentrée dans un noyau extrêmement petit devant la grosseur relative de l'atome, assimilé à une sphère de rayon 10^{-12}-10^{-13}cm, chargée positivement. Sa masse volumique est considérable: $\rho \approx 5.10^{17}$kg/m^3. Les électrons tournent autour du noyau sur des *orbites circulaires*, le rayon de l'atome étant d'environ 10^{-8}cm, donc 10^4 fois plus grand que celui du noyau. Les atomes étant électriquement neutres, le nombre d'électrons d'un atome est égal au nombre de charges positives du noyau, c'est-à-dire au nombre de protons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La découverte de l'autre constituant principal du noyau, *le neutron*, se fit seulement après vingt ans. En 1930, Bethe et Becker découvrirent que les rayons α engendraient un rayonnement secondaire très pénétrant quand ils frappaient des éléments légers comme Li, B, Si. Ils crurent que ce rayonnement était d'origine électromagnétique. En 1932, Irène et Frédéric Joliot Curie constatèrent qu'il avait du pouvoir ionisant quand on le faisait traverser une substance riche en hydrogène (comme la paraffine); ces matières alors émettaient des protons au cours de la traversée. C'est Chadwick qui a montré qu'il s'agit de rayon matériel non chargé. Il put mesuré sa masse en étudiant à la chambre de Wilson le recul que produisait le choc de cette particule contre un atome d'hydrogène ou d'azote. Elle est très légèrement supérieure à celle du proton: $m_n = 1{,}6745.10^{-27}$kg ou $m_n = 1{,}0087$ u.

Le noyau est donc essentiellement formé de deux types de particules: les neutrons et les protons. Ils sont appelés *nucléons*.

Comme on a déjà vu, le proton a une charge +e et une masse $m_p = 1{,}672.10^{-27}$kg ou $m_p = 1{,}0073$ u. La masse de l'électron, en unités de masse atomique, vaut: $m_e = 5{,}5.10^{-4}$ u.

($1u = \frac{1}{12}.\frac{0{,}012}{N_A} = 1{,}6605.10^{-27} kg$, c'est-à-dire la douzième partie de la masse d'un atome de carbone 12).

Écriture symbolique du noyau. Soit Z le nombre de protons, N le nombre de neutrons, A le nombre de nucléons: $A = Z + N$

Le noyau de l'atome de l'élément X sera: ${}^{A}_{Z}X$. Par exemple, le noyau de l'atome d'oxygène comporte 8 neutrons et 8 protons et s'écrit: ${}^{16}_{8}O$.

La masse de l'atome provenant presque uniquement de son noyau et les masses du proton et du neutron étant voisines de l'unité de masse atomique, les masses des atomes exprimées en cette unité (c'est-à-dire les masses atomiques relatives) doivent être voisines de nombre de masse A, donc peu différentes de nombres entiers. Mais, en consultant le tableau des masses atomiques relatives, on voit que la majorité de nombres sont loin d'être entiers; c'est parce que la plupart des éléments sont des mélanges de deux ou plusieurs *isotopes*. Les atomes des isotopes d'un même élément ne diffèrent que par le nombre de neutrons du noyau et par suite par leur nombre de masse A. Z est le même – le même nombre de protons, la même place dans la classification périodique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Après avoir vu quels sont les constituants de l'atome, considérons l'importance et aussi les limites du modèle atomique de Rutherford.

Ce modèle rendait compte de tout un ensemble de propriétés de la matière. La rotation des électrons créant des courants électriques élémentaires, permettaient d'expliquer le comportement électrique des corps. La présence du champ électrique intense conduisait à expliquer les propriétés optiques des atomes. Mais l'adaptation de l'image planétaire de l'atome de Rutherford à la théorie électromagnétique de la lumière se heurtait à de très graves difficultés. D'après les lois de l'électromagnétisme classique, un électron décrivant une trajectoire autour du noyau aurait dû rayonner de l'énergie de façon continu sous forme d'ondes électromagnétiques. Cette perte d'énergie modifie son orbite, de telle sorte que la trajectoire aurait dû être une spirale se rapprochant peu à peu du noyau central positif. Le calcul montrait que, en une fraction de seconde, l'électron aurait dû tomber sur le noyau. Ainsi, l'édifice atomique imaginé n'aurait pas dû être stable; il fallait donc ou renoncer à ce modèle ou amender les lois de l'électromagnétisme classique.

Ce fut Niels Bohr qui proposa un nouveau modèle d'atome qui repose sur la mécanique classique et sur la théorie des quanta. Mais avant de présenter ce modèle atomique, il est nécessaire de voir quelles sont les données expérimentales qui ont conduit à l'idée de quantification de l'énergie de l'atome. Parmi celles-là on peut citer: les spectres atomiques, l'effet photoélectrique, etc.

Spectres atomiques. Ce sont des spectres de *raies*, par opposition aux spectres dits de bandes qui sont caractéristiques aux molécules. Ils peuvent être observés soit en émission, soit en absorption. Pour obtenir les spectres d'émission dans le visible et l'ultraviolet, ils faut porter les atomes dans des états excités soit par projection du corps simple ou d'un de ses sels dans une flamme (spectres de flamme), soit par la production d'un arc électrique (spectres d'arc) soit en faisant jaillir des étincelles électriques (spectres d'étincelle). Dans le caz des gaz, la décharge électrique sous très faible pression peut permettre l'observation des raies atomiques ou ioniques si l'excitation est assez énergique.

Les spectres d'absorption sont obtenus en faisant traverser les gaz sous basse pression par un faisceau de rayonnement continu. On distingue alors des lignes noires à la place des raies observées en émission.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le spectre le plus simple est celui de l'atome d'hydrogène. On l'obtient par décharges électriques dans un tube de Geissler qui contient de l'hydrogène sous faible pression, la lumière émise étant analysée à l'aide d'un spectroscope. Dans le domaine visible, ce spectre est constitué par quatre raies (Figure 5) qui forment la série de Balmer.

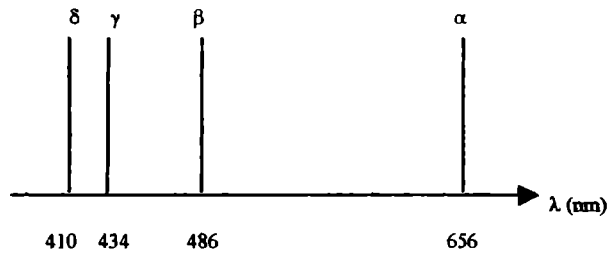


Figure 5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène dans le visible

Balmer (1885) a établi à quelle loi obéissent les nombres d'onde associés aux raies observées dans le spectre d'émission de l'hydrogène, dans le visible:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (20)$$

n étant un nombre entier prenant les valeurs 3, 4, 5 et 6; R est la constante de Rydberg ($R_H = 109677{,}76\ cm^{-1}$).

Les raies sont de plus en plus rapprochées lorsque *n* croît; si *n* tend vers l'infini, λ tend vers une valeur limite de 365 nm.

En 1908, Ritz généralisa la relation de Balmer, en introduisant le principe de combinaison Ridberg-Ritz, d'après lequel le nombre d'onde d'une raie peut être exprimé par la différence de deux termes spectraux T_i et T_j :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = T_i - T_j; \qquad T = \frac{R_H}{n^2} \qquad (21)$$

ou $$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right); \qquad n_j > n_i \qquad (22)$$

n_i et n_j étant des entiers.

$\frac{R_H}{n_i^2}$ est appelé *terme spectral constant* et caractérise la série;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\frac{R_H}{n_j^2}$ est appelé *terme spectral courant* et caractérise la raie d'une série spectrale.

La série dite de Balmer correspond à $n_i = 2$ et $n_j = 3, 4, 5, 6$. Aux valeurs de 3, 4, 5, 6 de n_j correspondent les raies du spectre visible désignées par H_α, H_β, H_γ et H_δ. De façon générale, à chaque série correspond une valeur de n_i déterminée:

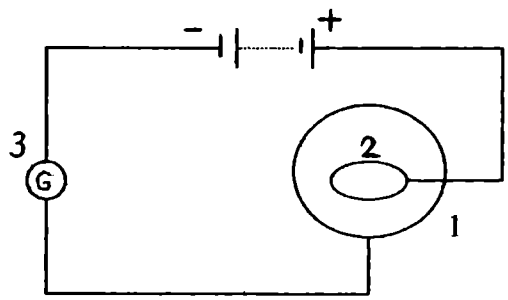
$n_i = 1$ pour la série de Lyman (1906) située dans l'ultraviolet;

$n_i = 3$ pour la série de Paschen (1908) située dans l'infrarouge proche;

$n_i = 4$ pour la série de Brackett (1922) située dans l'infrarouge moyen;

$n_i = 5$ pour la série de Pfund (1924) située dans l'infrarouge lointain;

L'effet photoélectrique consiste en émission des électrons par les surfaces métalliques frappées par la lumière d'une certaine longueur d'onde. Le dispositif expérimental est présenté dans la figure 6.



1. Cathode
2. Anode
3. Galvanomètre

Figure 6. Dispositif pour l'effet photoélectrique

Si on applique une contratension, les électrons émis seront freinés et à une valeur V le photocourant est annulé:

$$\frac{mv^2}{2} = eV \qquad (23)$$

En connaisant la valeur de V, on peut calculer l'énergie cinétique des électrons. On a constaté que l'énergie cinétique des photoélectrons dépend de la fréquence du rayonnement incident et ne dépend pas de son intensité. L'effet photoélectrique est instantané et il se produit seulement quand la lumière incidente a une fréquence plus grande qu'une fréquence ν_0, appelée fréquence limite:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$h\nu = eV + A = \frac{1}{2}mv^2 + h\nu_0 \qquad (24)$$

Ces résultats sont en contradiction avec la théorie ondulatoire de la lumière, d'après laquelle l'énergie cinétique des photoélectrons dépend de l'intensité de la lumière incidente.
L'explication de l'effet photoélectrique a été donnée par la théorie des quanta (Max Planck, 1900). Pour interpréter l'émission du corps noir, Planck a attribué à la lumière une nature corpusculaire. Il a suggéré que la lumière est formée par des grains, appelés *photons*. Ces grains de lumière correspondent à des "paquets d'énergie", appelés *quanta*. L'énergie d'une quanta est égale à hν, où h est la constante de Planck, valant: $h = 6{,}626.10^{-34}$ Js. D'après la théorie de Planck, *un corps ne peut donc libérer ou absorber d'énergie que par multiples entiers de la quantité définie comme une quanta d'énergie.* Cette notion de quantification de l'énergie a permis à Bohr d'élaborer un nouveau modèle de l'atome, aussi planétaire, mais qui permet d'interpréter l'aspect discontinu des spectres atomiques.

Le modèle atomique de Bohr

Niels Bohr, comme tant d'autre chercheurs, fit preuve d'intuition lorsqu'il tira des données expérimentales une conclusion théorique alors même que ces données étaient insuffisantes pour démontrer la justesse de sa théorie. Tout en utilisant la théorie des quanta, Bohr ne risqua pas de rompre avec les conceptions de la mécanique classique et en usant de deux, il arriva à batir un modèle tout à fait inattendu.

Depuis les expériences de Rutherford, on sait que l'atome est constitué d'un noyau et des électrons en interaction coulombienne. Les électrons sont donc soumis de la part du noyau à des forces d'attraction comme les planètes du système solaire en interaction newtonniene avec le soleil.
Ainsi, Bohr a considéré pour l'atome d'hydrogène que son seul électron décrit autour du noyau, supposé fixe, une *trajectoire plane circulaire* sous l'action d'une force centrale attractive coulombienne, de module: $f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{e^2}{r^2}$, qui est compensée par la force centrifuge $\frac{mv^2}{r}$ de l'électron:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2}=\frac{mv^2}{r} \qquad (25)$$

où v, e et m sont la vitesse, la charge et respectivement la masse de l'électron et r - le rayon de la trajectoire circulaire de l'électron, la charge du noyau étant $+e$.

La mécanique classique nous donne pour l'énergie une fonction continue du rayon de l'orbite, ce qui ne saurait expliquer le spectre discret de l'atome d'hydrogène. Pour expliquer la quantification énergétique au niveau atomique, Bohr a introduit deux postulats:

1. Les électrons ne peuvent décrire que certaines orbites privilégiées, appelées "orbites stationnaires", sur lesquelles ils ne rayonnent pas. Chaque orbite correspond à un état stationnaire 1, 2,...,n, caractérisé par une certaine valeur de l'énergie atomique E_1, E_2,...,E_n. L'émission ou l'absorption de la lumière sont toujours liées au passage de l'atome d'un état stationnaire i à l'état stationnaire j, la fréquence ν du rayonnement émis ou absorbé étant conditionnée par la relation:

$$h\nu = E_j - E_i \qquad (26)$$

E_j et E_i étant les énergies dans les états respectives. Il y a émission si E_j est inférieur à E_i, absorption si E_j est supérieur à E_i.

2. Les orbites "permises" pour l'électron sont celles pour lesquelles le produit de l'impulsion mv de l'électron sur sa trajectoire par la longueur $2\pi r$ de l'orbite était égal à un nombre entier de fois de la constante universelle de Planck, h:

$$2\pi mvr = nh \qquad (27)$$

Autrement dit, le moment de l'impulsion mvr (ou moment de quantité de mouvement de l'électron sur son orbite) doit être égal à un nombre entier de fois la constante $h/2\pi$.

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \qquad (28)$$

À l'aide des relations (25) et (27), on déduit le rayon de la trajectoire de l'électron:

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi me^2}.n^2 \qquad (29)$$

Dans le cas de l'hydrogène, on calcule pour le rayon de la première orbite circulaire (n = 1) la valeur de $r_0 = 0{,}529.10^{-10}$ m (0,529 Å). On calcule aussi que l'électron parcourt cette orbite à la vitesse $v_0 = 2{,}182.10^6$ m/s.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Calcul de l'énergie de l'électron. L'énergie de l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. L'énergie cinétique a pour valeur $\frac{1}{2}mv^2$, soit, compte tenu de relation (25):

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{30}$$

L'énergie potentielle a pour valeur: $E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$. Ainsi, l'énergie totale a pour valeur:

$$E = E_{cin} + E_{pot} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{31}$$

ou, compte tenu de relation (29):

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\cdot\frac{1}{n^2} \tag{32}$$

ou n = 1, 2, 3...

Telles sont ainsi les valeurs de différents niveaux énergétiques dans un atome. Le niveau le plus stable, d'énergie minimale, correspond à n = 1; c'est qu'on appelle *l'état normal ou fondamental*. Les autres états sont dits *excités*.

Pour déterminer les fréquences des radiations correspondant au passage de l'électron d'une orbite à autre, considérons, par exemple, le passage de l'orbite de rang *i* à l'orbite de rang *j*, n_i étant supposé inférieur à n_j; donc E_i inférieur à E_j.

Le nombre d'onde associé à une raie observée sera égal à:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_j - E_i}{hc} = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^3 c}\left(\frac{1}{n_i^2 - n_j^2}\right); \qquad n_i < n_j \tag{33}$$

C'est bien là une expression conforme à la relation (22), où:

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \tag{34}$$

En introduisant les valeurs numériques de m, e, ε_0, h et c, on trouve: $R_H = 109737{,}3197\ cm^{-1}$, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale.

La théorie de Bohr peut être généralisée aux ions hydrogénoïdes, qui sont des édifices monoatomiques à un seul électron: He^+, Li^{2+}, B^{3+}, etc. Considérant que le noyau porte la charge +Ze, on trouve pour la constante de Rydberg l'expression:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R = \frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \tag{35}$$

En vérité, les expressions (34) et (35) ont dû être quelque peu rectifiées, car il a été supposé dans le calcul que le noyau est immobile, c'est-à-dire que sa masse est pratiquement infinie par rapport à celle de l'électron. En réalité, la masse du noyau de l'atome d'hydrogène n'est que 1840 fois plus grande que celle de l'électron; il a donc fallu tenir compte de ce qu'on appelle "l'entraînement du noyau", le noyau et l'électron décrivant tous les deux des orbites circulaires de rayons inversement proportionnels à leurs masses. Le calcul montre que les résultats précédemment établis subsistent à condition de remplacer la masse m de l'électron par la masse réduite μ du système électron-noyau:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \tag{36}$$

m étant la masse de l'électron et M la masse du noyau. Les relations (34) et (35) deviennent ainsi:

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{M}{M+m} \tag{37}$$

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \cdot \frac{M}{M+m} \cdot Z^2 \tag{38}$$

On calcule ainsi pour R_H une valeur de 109677 cm^{-1}, en parfait accord avec la valeur déterminée par des moyens spectraux: 109677,58 cm^{-1}.

Pour l'énergie des différents niveaux énergétiques on trouve l'expression:

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{M}{M+m} \cdot \frac{1}{n^2} \tag{39}$$

ou $E_n = -R_H ch \frac{Z^2}{n^2}$, ce qui permet d'exprimer le numéro d'onde d'une ligne spectrale sous la forme:

$$\tilde{\nu} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right) \qquad n_i < n_j \tag{40}$$

À l'aide des résultats précédents, Bohr a expliqué l'aspect discontinu du spectre de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On voit que *l'énergie de l'électron dans l'atome est quantifiée*, chaque niveau énergétique correspondant à une valeur du nombre quantique *n*. L'état fondamental est caractérisé par n = 1 et tenant compte de relation (40) on obtient:

$$E_1 = -R_H ch = -2{,}18.10^{-18}\ J = -13{,}6\ eV$$

Par excitation, l'atome est porté dans un état énergétique supérieur, c'est-à-dire l'électron passe de l'état fondamental à un niveau supérieur n_j. Dans cet état l'atome n'est pas stable et l'électron reviendra à un état énergétique inférieur n_i par émission des radiations. Lorsque l'électron passe d'un niveau quelconque n_j au niveau $n_i = 1$, on obtient des lignes de la série de Lyman, la première ligne étant pour $n_j = 2$, la deuxième pour $n_j = 3$, etc:

$$\tilde{\nu}_{12} = \frac{1}{\lambda_{12}} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right); \qquad \tilde{\nu}_{13} = \frac{1}{\lambda_{13}} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right)$$

Lorsque l'électron passe de l'état excité n_j à l'état $n_i = 2$, on obtient des lignes de la série de Balmer: la première ligne (H_α) pour $n_j = 3$, la deuxième pour $n_j = 4$, etc (figure 7).

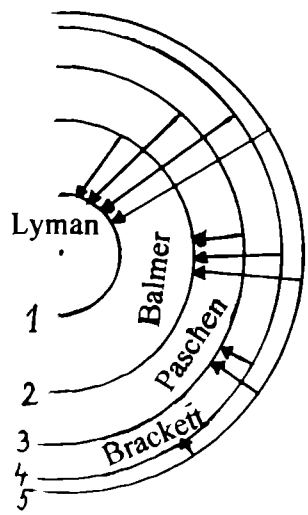


Figure 7. L'obtention des lignes spectrales pour l'atome d'hydrogène

On a l'habitude de représenter les différents niveaux énergétiques dans un diagramme de Grotrian ou tableau de termes spectraux, comme on voit sur la figure 8 pour l'atome d'hydrogène, où le niveau énergétique le plus bas est pris égal à zéro, les différences d'énergie étant exprimées en électron-volts. Le niveau le plus élevé correspondant à n infini, a une énergie supérieure à 13,6 eV. L'électron est ainsi rejeté à l'infini, de sorte que ces 13,6 eV correspondent à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

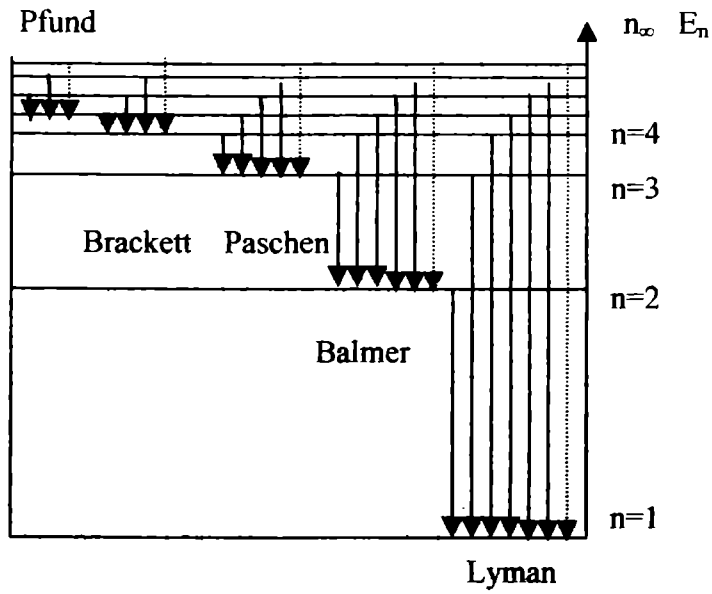


Figure 8. Diagramme de Grotrian pour les niveaux énergétiques de l'hydrogène

Le modèle atomique de Bohr a permis aussi d'expliquer les spectres de rayons X.

Spectres de rayons X

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895. L'installation utilisée à leur obtention est formée d'un tube Coolidge où les électrons émis par la cathode et accélérés par des tensions de milles de volts heurtent une anticathode confectionnée d'un métal lourd. Les atomes de l'anticathode, bombardés par ces électrons extrêmement rapides, émettent des rayons X, de même nature électromagnétique que la lumière, mais de longueur d'onde très courte (10^3-10^{-1} Å). Ils sont très pénétrants, capables de traverser de nombreux corps opaques à la lumière.

Le faisceau de rayons X émis par une anticathode peut être décomposé par diffraction à l'intérieur d'un cristal en une suite discontinue de radiations X, dont l'ensemble constitue le spectre de raies X caractéristique à l'élément émetteur. On obtient aussi un spectre continu, dont l'apparition est expliquée par la perte de l'énergie des électrons dans un phénomène non-quantique: l'échauffement de l'anticathode.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les spectres de rayons X se caractérisent d'abord par une remarcable simplicité: ils contiennent un petit nombre de lignes, groupées en séries spectrales: K, L, M, N. Les lignes sont notées par K_α, K_β, K_γ,...;L_α, L_β, etc.

Moseley a découvert une relation empirique à l'aide de laquelle il a calculé les nombres d'onde pour les lignes K_α de divers éléments:

$$\tilde{\nu} = \frac{3}{4} R_H (Z-1)^2 \qquad (41)$$

Kossel a interprété les spectres de rayons X à l'aide de la théorie de Bohr. On voit que la relation (41) peut être écrite sous la forme:

$$\tilde{\nu} = R_H (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \qquad (42)$$

relation qui ressemble à celle de Rydberg-Ritz. Pour une ligne quelconque du spectre de rayons X on peut écrire:

$$\tilde{\nu} = R_H (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right) \qquad n_i < n_j \qquad (43)$$

σ représente *la constante d'écran*, ayant la même valeur pour toute une série: 1 pour la série K, 7,4 pour la série L.

L'apparition du spectre de rayons X peut être expliquée, au niveau atomique, dans la manière suivante: un électron d'une couche intérieure, de nombre quantique n_i, est rejeté de l'atome sous l'action des électrons rapides émis par la cathode; sa place est prise par un autre électron provenant d'une couche supérieure, de nombre quantique n_j. Cette transition est accompagnée par l'émission d'un photon X. On voit que le processus implique cette fois-ci deux électrons: un électron qui est rejeté de l'atome et un autre qui le remplace. Si l'électron expulsé appartient à la couche K, on obtient des raies de la série K: la ligne K_α, si sa place est prise par un électron de la couche L ($n_j = 2$), la ligne K_β si sa place est prise par un électron de la couche M ($n_j = 3$), etc. (figure 9).

La constante σ a été introduite pour rendre compte des interactions entre les électrons qui ont par conséquence la diminution du champ auquel est soumis l'électron considéré. Dans une manière approchée, on a considéré que l'électron "ne voit pas" la charge réelle du noyau, mais une charge effective, $\mathbf{Z' = Z-\sigma}$. Cet effet est appelé **effet d'écran.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

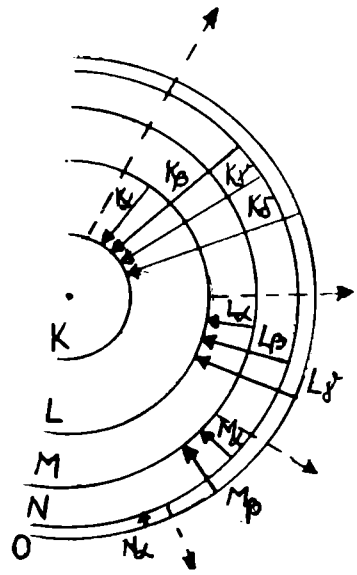
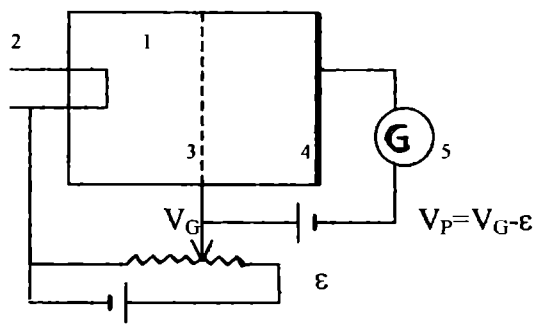


Figure 9. Le méchanisme de l'apparition du spectre de rayons X

L'expérience de Franck et Hertz

La détermination de divers niveaux énergétiques dans l'atome peut être faite aussi par d'autres moyens, indépendamment des méthodes spectrales, en particulier par l'expérience de J.Franck et G.Hertz. Ceux-ci ont étudié (1913) le comportement des électrons en collision avec une vapeur atomique. Pour cela ils ont utilisé une lampe triode contenant une vapeur atomique (de la vapeur de mercure, par exemple) sous faible pression. Les électrons émis par le filament chauffé sont accélérés entre le filament et une grille portée au potentiel V_G. Entre la grille et la plaque anodique on applique un potentiel de freinage de 0,5 V. Un galvanomètre mesure le courant de la plaque dû à l'arrivée des électrons sur elle.(figure 10).



1. Ampoule
2. Filament
3. Grille
4. Plaque
5. Galvanomètre

Figure 10. Dispositif expérimental utilisé par Franck et Hertz

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lorsque les électrons heurtent les atomes, deux cas sont à considérer:

-soit le choc est élastique et, étant donné le rapport des masses, on peut supposer l'atome immobile de sorte que l'énergie cinétique de l'électron n'est pas modifiée;

-soit le choc est inélastique et l'énergie cinétique perdue par l'électron est transformée en énergie potentielle au niveau de l'atome.

Entre la grille et la plaque tous les électrons sont freinés et leur énergie diminue de $e\varepsilon$. On mesure l'intensité du courant en fonction de V_G (figure 11).

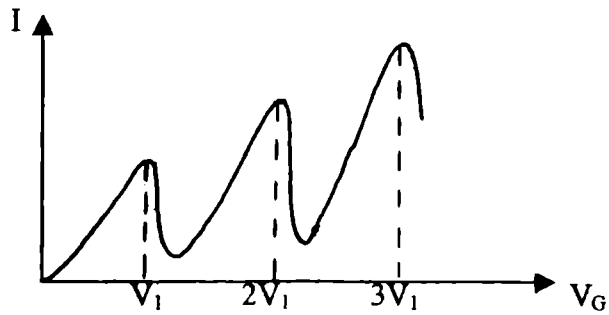


Figure 11. Variation de l'intensité du courant I en fonction de V_G

On constate que, tant que $V_G < V_1$, le courant I augmente régulièrement avec V_G. Lorsque $V_G = V_1$ on a une brusque diminution de l'intensité du courant, le phénomène se reproduisant pour $V_G = 2V_1$, etc. L'explication est la suivante: pour $V_G < V_1$ les électrons ne subissent que de chocs élastiques et arrivent sur la plaque. Pour $V_G > V_1$ ils peuvent subir une collision inélastique au cours de laquelle ils cèdent à l'atome l'énergie eV_1; leur énergie cinétique résiduelle $E_c = e(V_G - V_1)$ ne leur permet pas d'atteindre la plaque que si elle est supérieure à $e\varepsilon$. Le phénomène se reproduit pour $V = 2V_1$, la majeure partie des électrons subissant deux collisions inélastiques. L'atome ne peut donc recevoir de l'électron dans un choc qu'ayant une énergie bien déterminée $E_1 = eV_1$. Il effectue ainsi une transition entre l'état fondamental et un état excité, le saut d'énergie étant E_1.

Simultanément, on observe l'émission d'une raie du spectre de l'atome, l'atome excité lors de la collision avec l'électron revenant dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = eV_1$. Le potentiel V_1 est appelé *potentiel de résonance.*

En perfectionnant le dispositif expérimental, Franck a démontré l'existence d'autres potentiels de résonance, les énergies mises en jeu étant en accord avec celles obsevées dans l'analyse des spectres optiques. Ces expériences permettent donc de mesurer les quantités

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'énergie échangées entre l'électron et l'atome lors des chocs inélastiques, en montrant qu'elles sont quantifiées et en confirmant la notion de *niveaux d'énergie dans l'atome* introduite par Bohr pour expliquer les spectres optiques.

Le modèle atomique de Sommerfeld

Outre le grand succès dû à l'explication du spectre d'emission de l'atome d'hydrogène et au calcul de la constante de Rydberg, le modèle atomique de Bohr présente cependent quelques inconvénients. Il n'a pas pu expliquer, par exemple, les spectres des atomes à plusieurs électrons. De plus, l'étude attentive des spectres de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, à l'aide des spectrographes de grand pouvoir dispersif, a relevé une complexité des lignes spectrales incompatible avec le nombre des niveaux énergétique prévus par la théorie de Bohr, chaque raie se dédoublant en composantes de fréquences très voisines. Cette structure fine des lignes spectrales a été expliquée par A. Sommerfeld (1915).

Guidé par la comparaison avec la gravitation des astres, Sommerfeld a appliqué les lois de Keppler au système électron-noyau, en obtenant pour la trajectoire de l'électron l'équation d'une ellipse (le cercle étant un cas particulier de l'ellipse).

Tandis que l'orbite circulaire de Bohr était définie au moyen d'un seul paramètre, le rayon *r*, l'orbite elliptique de Sommerfeld nécessite, par sa définition, deux paramètres: *le demi-grand axe, **a***, et *le demi-petit axe, **b***, le noyau se trouvant dans un de deux foyers de l'ellipse.

Le mouvement sur une orbite circulaire a une seule variable, l'angle φ, tandis que le mouvement sur une orbite elliptique a deux variables: *le rayon **r*** et *l'angle* φ (figure 12).

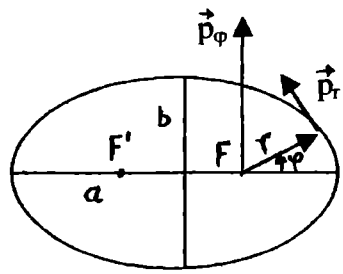


Figure 12. Le mouvement de l'électron sur une ellipse

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le moment cinétique de l'électron sur une orbite elliptique peut être décomposé en deux composants, un, dans le plan de l'ellipse et l'autre, perpendiculaire à ce plan. On écrit donc deux conditions de quantification, correspondant à ces deux composants du moment cinétique de l'électron:

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} p_r dr = n_r h \qquad \text{et} \qquad \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \tag{44}$$

où: $p_\varphi = mv \times r$ est le moment cinétique orbital, vecteur perpendiculaire au plan de l'ellipse;

n_φ = nombre quantique azimutal;

p_r = moment cinétique radial;

n_r = nombre quantique radial.

Parce que la périodicité est simultanée pour φ et r, on peut écrire:

$$\oint (p_\varphi d\varphi + p_r dr) = (n_\varphi + n_r)h = nh \tag{45}$$

où $n = n_\varphi + n_r$ est appelé *nombre quantique principal.*

En champ de forces centrales, p_φ est constant et on peut écrire:

$$p_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi} \tag{46}$$

Le calcul classique de l'énergie de l'électron sur son orbite conduit à la relation:

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 a} \tag{47}$$

où le demi-grand axe ***a*** prend la même grandeur que le rayon de l'orbite circulaire de Bohr:

$$a = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} . n^2 \tag{48}$$

On a trouvé ainsi que le demi-petit axe dépend du nombre quantique azimutal, n_φ:

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\varphi}{n} \tag{49}$$

La valeur de n_φ ne dépasse pas celle de n. Pour $n_\varphi = n$ l'orbite est circulaire. n_φ ne pouvant pas avoir la valeur zéro, le moment cinétique devrait être différent de zéro pour tous les états de l'atome. Parce que cette conclusion n'est pas vraie (il y a des états pour lesquels le moment cinétique est égal à zéro), on a introduit un nouveau nombre quantique, ***l***, appelé *nombre quantique secondaire, orbital ou azimutal*: $l = n - 1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l est un nombre entier positif, nécessairement inférieur à ***n***, c'est-à-dire qu'il peut prendre les n valeurs 0, 1, 2,....,(n-1).

Le nombre quantique *l* quantifie le moment cinétique orbital de l'électron:

$$p_l = mvr = l\frac{h}{2\pi} \qquad (50)$$

À chaque valeur du nombre quantique principal n (donc à une valeur bien déterminée de demi-grand axe *a*) correspondent n valeurs du nombre quantique secondaire *l*. Autre dit, à chaque niveau d'énergie correspondent n orbites: une orbites circulaire et (n-1) orbites elliptiques, toutes ces orbites ayant la même valeur de demi-grand axe (égale aussi au rayon de l'orbite circulaire) (figure 13).

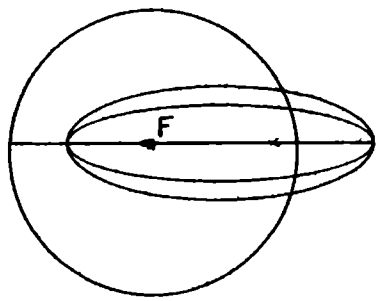


Figure 13. Les orbites permises pour l'électron dans l'atome d'hydrogène (n = 3)

Comme l'énergie ne dépend que de *a*, les n orbites qui correspondent à une valeur déterminée de n auront la même valeur de l'énergie; elles sont appelées *dégénérées.*

Mais pour expliquer la structure fine des lignes spectrales, Sommerfeld admet que la dégénérescence des orbites est supprimée par *l'effet relativiste* sur la masse de l'électron. Conformément à la théorie de la relativité, la masse de l'électron varie avec sa vitesse. Or, sur une orbite elliptique, la vitesse est variable d'une point à autre. De ce fait, la trajectoire n'est pas fermée, mais il se produit une précession de la trajectoire électronique autour du noyau (figure 14). Dans ces conditions, le calcul montre que la valeur de l'énergie comprend un terme principal qui est celui de Bohr, ne faisant intervenir que *n*, et un terme correctif dépendant tout à la fois de *n* et *l*. Les orbites correspondant à une valeur de *n*, mais ayant différentes valeurs de *l*, auront donc des valeurs différentes de l'énergie. Par suite, le nombre de raies obtenues à la transition de l'électron d'un niveau à autre sera plus grand que celui prévu par le modèle de Bohr.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

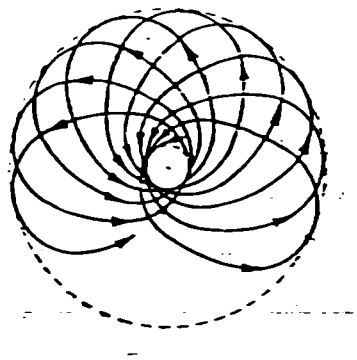


Figure 14. Précession de l'orbite électronique autour du noyau

Par exemple, à la transition de l'électron du niveau n = 3 (l = 0, 1, 2) au niveau n = 2 (l = 0, 1), on obtiendrait six lignes spectrales au lieu d'une seule ligne prévue par la théorie de Bohr. Ce nombre étant plus grand que le nombre de raies observées, on a introduit une règle de sélection: *les transitions permises sont celles pour lesquelles* $\Delta l = \pm 1$. Dans ces conditions, à la transition n = 3 → n = 2 correspondent trois lignes, ce qui est en accord avec la réalité.

L'introduction du nombre quantique magnétique

En 1896, P. Zeeman a observé que les raies spectrales subissent des modifications lorsqu'on applique aux atomes un champ magnétique; les raies se scindent en plusieurs composants d'après des lois bien déterminées (effet Zeeman). Le même phénomène a été observé en présence d'un champ électrique (effet Stark).

Cette apparition de nouveaux états de l'atome repose, d'après Sommerfeld, sur le fait que, dans un champ extérieur, les moments des électrons ne peuvent prendre que des directions bien déterminées. Ces directions sont définies au moyen d'un troisième nombre quantique, *le nombre quantique magnétique* m, *qui quantifie la projection du moment cinétique orbital sur la direction du champ extérieur* (figure 15):

$$p_l . \cos\varphi = m\frac{h}{2\pi} \qquad (51)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

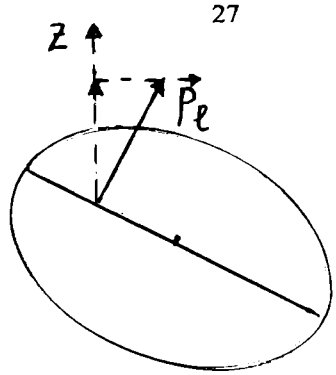


Figure 15. Orientation du moment cinétique orbital de l'électron dans un champ extérieur

En tenant compte de la relation (50) pour p_l, on obtient:

$$m = l.\cos\varphi \qquad (52)$$

m peut donc avoir toutes les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$, c'est-à-dire $(2l+1)$ valeurs: $-l, -l+1, -l+2, \ldots, 0, \ldots, l-2, l-1, l$, les signes opposés correspondant à des directions opposées des moments par rapport au champ extérieur.

Au total, si l'on combine les différents nombres quantiques, on trouve qu'il existe n^2 combinaisons par couche. Par exemple:

n = 1	l = 0	m = 0	1 combinaison
n = 2	l = 0	m = 0	
	l = 1	m = -1 m = 0 m = 1	4 combinaisons
n = 3	l = 0	m = 0	
	l = 1	m = -1 m = 0 m = 1	
	l = 2	m = -2 m = -1 m = 0 m = 1 m = 2	9 combinaisons

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il en résulte que dans l'atome le nombre d'orbites permises est égal à n^2, à cause de l'intervention du troisième nombre quantique, m.

Les orbites permises sont groupées en **couches**, définies par les valeurs du *nombre quantique principal n* et **sous-couches**, définies par les valeurs que *le nombre quantique secondaire l* peut prendre pour chaque valeur du nombre quantique principal. Aux couches et aux sous-couches correspondent des **niveaux** et des **sous-niveaux énergétiques** dans l'atome. Chaque niveau énergétique, de nombre quantique principal *n*, contient *n* sous-niveaux, correspondant aux n valeurs du nombre quantique secondaire *l* (de 0 à n-1). Chaque sous-niveau énergétique contient à son tour (2l + 1) orbites, dégénérées en absence d'un champ extérieur (au total n^2 orbites permises par couche, comme on voit sur le schéma ci-dessus).

Prenant en compte les trois nombres quantiques, n, l et m, le nombre de transitions entre les niveaux électroniques résultés devient très grand. Les transitions permises sont pourtant limitées par les règles de sélection: $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$.

L'introduction du nombre quantique de spin

L'introduction du quatrième nombre quantique a été liée aussi à une analogie avec l'image planétaire.

Sommerfeld et Landé, en étudiant l'effet Zeeman, s'aperçurent qu'il fallait introduire un nouveau degré de liberté avec nombre quantique demi-entier. Ce sont S. Goudsmidt et G. E. Uhlenbeck (1925) qui furent amenés à considérer un mouvement de pivotement de l'électron sur lui-même ou **spin**. L'électron peut tourner sur lui-même tout en décrivant son orbite autour du noyau à l'image des planètes. À ce pivotement il faut associer un moment cinétique p_s, qui peut prendre deux orientations par rapport à une direction privilégiée de l'espace (par exemple la direction d'un champ magnétique): soit la direction parallèle, soit la direction antiparallèle.

$$p_s = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \tag{53}$$

À ce mouvement correspond donc le nombre quantique *s*, qui peut prendre les deux seules valeurs +1/2 et –1/2.

L'introduction du spin multiplie donc par deux le nombre de combinaisons précédemment considérées, qui devient $\mathbf{2n^2}$ par couche.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le moment cinétique de l'électron sur sa trajectoire et le moment cinétique de pivotement , assimilables à deux vecteurs, se combinent en une résultante correspondant au *moment cinétique total*; sa valeur est définie par le nombre quantique ***j***, dit **quantum interne**, dont la valeur dérive de celles des nombres quantiques l et s:

$$j = l + s \tag{54}$$

Le moment magnétique de l'électron

Aux moments de quantité de mouvement il faut associer aussi les moments magnétiques correspondants.

Soit un électron qui tourne autour du noyau à la fréquence ν. Il passe par seconde en un point de l'orbite une quantité d'électricité égale à νe. Soit ω la vitesse angulaire de rotation:

$$\omega = 2\pi\nu \tag{55}$$

L'électron qui tourne est équivalent à un courant d'intensité I de sens contraire à son déplacement:

$$i = \nu e = \frac{e\omega}{2\pi} \tag{56}$$

Ce courant électrique engendre un champ magnétique perpendiculaire à son circuit et est par suite équivalent à un aimant perpendiculaire à l'orbite et qui serait situé en son centre, de moment μ_l:

$$\mu_l = \frac{iS}{c} \tag{57}$$

où S est la surface de l'orbite et c la vitesse de la lumière. Si r est le rayon de l'orbite circulaire de Bohr, nous pouvons écrire:

$$\mu_l = \frac{\pi r^2 i}{c} \tag{58}$$

Soit, compte tenu de (55):

$$\mu_l = \frac{e\omega r^2}{2c} \tag{59}$$

Soit p_l le moment de quantité de mouvement de l'électron sur son orbite:

$$p_l = m\omega r^2 \tag{60}$$

et par suite:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_l = \frac{e}{2mc} p_l \tag{61}$$

Cette relation fondamentale établit la proportionnalité entre le moment magnétique et le moment mécanique. En tenant compte de ce que le moment mécanique est quantifiable (relation 50), on obtient:

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi mc} l = \mu_0 l \tag{62}$$

Le moment magnétique de l'électron devrait être égal à un nombre entier de fois une grandeur élémentaire égale à $\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}$, qui a reçu le nom de **magnéton Bohr-Procopiu.**

Le moment de pivotemnet de l'électron sur lui-même crée, de la même manière, un moment magnétique. Ici encore il y a proportionnalité entre le moment magnétique et le moment mécanique, mais le coefficient de proportionnalité est doublé:

$$\mu_s = \frac{e}{mc} p_s \tag{63}$$

De la valeur du moment d'impulsion de spin (relation 53) on déduit:

$$\mu_s = 2\frac{eh}{4\pi mc} s = 2\mu_0 s \tag{64}$$

Comme en mécanique ondulatoire on remplace l^2 par $l(l+1)$ et s par $s(s+1)$, les relations (62) et (64) deviennent:

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}.\mu_0 \tag{65}$$

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}.\mu_0 \tag{66}$$

Comme s = ½, le moment magnétique de spin d'un électron vaut $\sqrt{3}$ magnétons de Bohr. C'est aussi le moment magnétique de tout électron *s*. Pour les électrons *p, d, f,* il faut combiner les moments orbitaux et les moments de spin. Il s'introduit alors le *quantum interne, j,* qui est la résultante des nombres *l* et *s* (relation 54) est le moment magnétique total est de la forme:

$$\mu_j = g\sqrt{j(j+1)}\mu_0 \tag{67}$$

g étant un nombre compris entre 1 et 2, dit *facteur de Landé;* il serait égal à 2 s'il n'y avait à considérer que le moment de spin et à 1 s'il n'y avait à considérer que le moment orbital.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Diverses formules empiriques ont été proposées pour donner la valeur de g en fonction des nombres l, s et j. C'est ainsi que Landé a trouvé:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \qquad (68)$$

Sur la base de l'existence de ces quatre nombres quantiques, on a pu calculer complètement le spectre de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes. On a de plus reconnu la généralité de cette organisation qui a été étendue au cas général des atomes renfermant plusieurs électrons.

Un principe fondamental est à la base du dénombrement même des électrons se trouvant à chaque niveau énergétique: c'est le *principe d'exclusion de Pauli.* D'après ce principe, *il ne peut y avoir, dans l'atmosphère électronique de l'atome, deux électrons définis par les même valeurs des quatre nombres quantiques.* Comme il ne peut exister au maximum que $2n^2$ combinaisons des nombres quantiques dans une couche de rang n, il en résulte que la couche K renferme au maximum 2 électrons, la couche L, 8 électrons, la couche M, 16 électrons, la couche N, 32 électrons, etc.

Conformément au principe de stabilité, les électrons s'installent de proche en proche dans le niveau énergétique le plus bas qui demeure disponible. On a l'habitude de décrire comme suit la structure électronique des atomes: on indique d'abord le nombre quantique principal définissant le rang de la couche, puis, par une lettre, s, p, d, f,..., la valeur du nombre quantique secondaire (s pour l = 0, p pour l = 1, d pour l = 2, f pour l = 3), enfin on porte en exposant le nombre d'électrons qui correspondent à ces deux nombres quantiques. C'est ainsi que les deux électrons de la couche K s'écrivent $1s^2$, les 8 électrons de la couche L: $2s^2 2p^6$, etc.

Tel apparaissait donc, dans ses grandes lignes, l'atome dit de Bohr-Sommerfeld. Son édification reposait à la fois sur des principes mécaniques et sur des lois quantiques, entre lesquels on avait fait des choix arbitraires. Malgré l'intervention d'hypothèses disparates, le modèle de Bohr-Sommerfeld a donné des résultats très importants. C'est seulement plus tard que les hypothèses, d'abord empiriques, se sont trouvées clarifiées, puis confirmées par la mécanique ondulatoire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'atome en mécanique ondulatoire

Onde de de Broglie

On a vu que les phénomènes optiques peuvent s'interpréter en considérant soit que la lumière est une onde, soit qu'elle est formée de grains d'énergie, les photons.

En 1924 Louis de Broglie émit l'hypothèse que l'on pouvait associer à toute particule une onde. La longueur d'onde est définie à partir de la quantité de mouvement de la particule par la relation de de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{69}$$

Ce comportement ondulatoire des particules a été vérifié en 1927 par Davisson et Germer qui mirent en évidence la diffraction des molécules d'hydrogène et d'atomes de gaz rares, les longueurs d'ondes déterminées expérimentalement étant en parfait accord avec la relation de de Broglie.

Dans le cas d'un électron gravitant autour du noyau sur une orbite circulaire, la condition que l'onde associée à l'électron soit stationnaire est que le périmètre de l'orbite soit un multiple entier de la longueur d'onde:

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \tag{70}$$

ou

$$2\pi mvr = nh \tag{71}$$

On a retrouvé donc la condition de quantification introduite empiriquement par Bohr.

L'équation de Schrödinger

L'application de la mécanique ondulatoire aux problèmes intéressant la matière se ramène essentiellement à l'utilisation de l'équation de Schrödinger.

On sait que, dans les phénomènes physiques macroscopiques intéressant les cordes vibrantes ou les circuites électriques oscillants, les systèmes ne peuvent pas vibrer avec toutes les fréquences, mais seulement avec certaines fréquences propres bien définies. Pour que les oscillations de ce genre puissent se produire, il faut supposer que le système est gêné dans son entière liberté de mouvement par certaines conditions qui lui sont imposées, la corde étant, par exemple, fixée à ses extrémités, ou le circuit électrique oscillant défini par les valeurs de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'inductance et de la capacité. Il faut que se produisent des ondes stationnaires de fréquences égales à des nombres entiers et déterminés dans chaque cas.

De la même manière, le système de tout corpuscule et de son onde ne peut exister que dans certains états stationnaires qui sont définis par des nombres entiers ou demi-entiers.

Voyons comment, à partir de l'équation générale de propagation des ondes, on aboutit à l'équation de Schrödinger.

Soit une corde vibrante, fixée aux extrémités, dont les oscillations se propagent le long de l'axe des x. Son équation de mouvement sera:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} \tag{72}$$

où **a** est l'élongation, qui dépend de x et t:

$$\mathbf{a} = f(x)f'(t)\,; \qquad f'(t) = A\sin 2\pi\nu t \tag{73}$$

En effectuant les dérivées et en remplaçant dans l'équation (72), on trouve:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) = 0 \tag{74}$$

Comme $\lambda = \frac{h}{m\nu}$ (onde de de Broglie), on obtient:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 m^2 \nu^2}{h^2} f(x) = 0 \tag{75}$$

ou

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_{cin}.f(x) = 0 \tag{76}$$

L'onde associée à l'électron se propage dans toutes les directions de l'espace. C'est pourquoi qu'on remplace la fonction f(x) par $\psi(xyzt)$, appelée **fonction d'onde.** La relation (76) devient alors:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{77}$$

où E est l'énergie totale du système et V, son énergie potentielle.

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$ est **l'opérateur de Laplace.**

On peut donc écrire:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{78}$$

qui représente la forme générale de l'équation de Schrödinger.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En mécanique quantique, on associe à toute grandeur un opérateur dont l'action sur la fonction d'onde ψ donne la valeur de cette grandeur dans l'état caractérisé par ψ.

Considérons, par exemple, le cas d'une particule libre (V=0); l'onde associée est:

$$\psi = \exp 2\pi i(k.x - \nu t) = \exp\frac{2\pi i}{h}(px - Et) \qquad (79)$$

avec $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h}$.

Dérivons par rapport à x : $\frac{h}{2\pi i}\frac{d\psi}{dx} = p_x\psi$ ou par rapport à t: $-\frac{h}{2\pi i}\frac{d\psi}{dt} = E\psi$.

Lorsque la fonction d'onde ψ est connue, on obtient la quantité de mouvement sur x en appliquant à ψ l'opérateur $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$.

Établissons une correspondance entre les grandeurs physiques et leurs opérateurs associés (tableau 1):

Tableau 1. Opérateurs correspondants aux quelques grandeurs physiques

Grandeur physique	Expression classique	Opérateur
Position	x	$\hat{x} = x$
Quantité de Mouvement	$p_x = mv_x$	$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$
Énergie cinétique	$E_c = 1/2mv^2 = 1/2m(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$	$\hat{E}_{c_x} = \frac{1}{2m}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ $\hat{E}_c = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta$
Énergie potentielle	V(xyz)	$\hat{V} = V$ (c'est une conséquence de la corresopondance $\hat{x} = x$)

On peut ainsi associer à l'énergie d'une particule un opérateur appelé **hamiltonien, $\hat{H}$**:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V \qquad (80)$$

Revenons à l'équation de Schrödinger: séparons le terme qui contient l'énergie totale dans le membre droit et divisons par $-\frac{8\pi^2 m}{h^2}$. On obtient:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}V\psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi \qquad (81)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + V\psi = E\psi \qquad (82)$$

$$(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V)\psi = E\psi \quad \text{ou} \quad \hat{H}\psi = E\psi \qquad (83)$$

L'expression comprise en paranthèses représente justement l'opérateur de Hamilton, H. L'application de cet opérateur à la fonction ψ nous permet de calculer l'énergie correspondant à l'état décrit par ψ. L'équation (83) est appelée **l'équation de la valeur propre de l'opérateur de Hamilton.**

L'équation de Schrödinger n'a pas reçu de solutions générales. Pour la résoudre, on doit chercher les valeurs de l'énergie E pour lesquelles la fonction ψ est **finie, continue et uniforme.** Ces conditions permettent de calculer les valeurs quantifiées de l'énergie E ou "valeurs propres", les valeurs correspondantes de la fonction ψ étant appelées "fonctions propres". Il faut chercher dans chaque cas l'expression de l'énergie potentielle V, puis s'efforcer de résoudre l'équation en lui faisant subir éventuellement des transformations convenables.

La fonction $\psi(xyzt)$, en général complexe, n'a pas de signification physique. Par contre, son carré ou, si elle est imaginaire, son produit par la fonction conjuguée ψ^* correspond à la probabilité de présence de l'électron à l'instant t dans l'élément de volume dxdydz:

$$\psi\psi^* dxdydz = |\psi|^2 dxdydz \qquad (84)$$

Si on étend ce volume à tout l'éspace, la probabilité de présence de l'électron devient unité. On a donc: $\iiint_{tout\,l'espace} |\psi|^2 dxdydz = 1 \qquad (85)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

qui représente la **condition de normation**: les fonctions ψ sont dites **normées.** Les fonctions ψ sont dites orthogonales lorsqu'elles satisfaient la **condition d'orthogonalité**:

$$\iiint_{tout\ l'espace} \psi_i \psi_j dxdydz = 0 \qquad (86)$$

Les fonctions ψ sont dites **orthonormées**, les deux conditions (85) et (86) pouvant être réunies dans une seule relation:

$$\iiint \psi_i \psi_j dxdydz = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ pour } i = j \\ \\ 0 \text{ pour } i \neq j \end{cases}$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronecker.

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes

Nous allons examiner comment se présente l'application de l'équation de Schrödinger au cas le plus simple de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, qui ne renferment qu'un électron.

On a un électron de charge **–e** et un noyau de charge **+Ze.** L'énergie potentielle du système est donc égale à: $V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$ (87)

L'équation de Schrödinger à résoudre est:

$$(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r})\psi = E\psi \qquad (88)$$

où μ est la masse réduite du système électron-noyau. Plaçons l'origine des coordonnées au centre de masse du système et utilisons les coordonnées sphériques (figure 16).

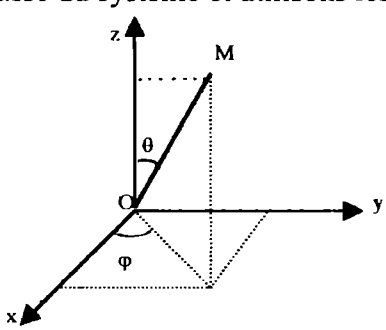


Figure 16. Coordonnées sphériques et cartésiennes

$x = r\sin\theta\cos\varphi$; $y = r\sin\theta\sin\varphi$; $z = r\cos\theta$ avec $0 \leq r < \infty$; $0 \leq \theta < \pi$; $0 \leq \varphi < 2\pi$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En coordonnées sphériques, l'expression du laplacien est:

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{89}$$

ce qui conduit à:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{1}{r^2\sin\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \tag{90}$$

On peut simplifier la résolution de cette équation en cherchant une solution dans laquelle on sépare les variables radiales et angulaires:

$$\psi = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{91}$$

Il en résulte:

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) = Y\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)\right] \tag{92}$$

$$\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}) = R\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{dY}{d\theta}\right)\right] \tag{93}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = R\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} \tag{94}$$

ce qui conduit à:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)r^2 = -\frac{1}{Y\sin\theta}\left[\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{dY}{d\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right] \tag{95}$$

Le premier membre n'est fonction que de r, le deuxième de θ et φ. Ils ne peuvent être égaux quels que soient r,θ, φ que s'ils sont indépendemment égaux à une constante. Cette constante est de la forme **l(l+1).**

Sans entrer dans des détails de calcul, on dit que dans la résolution de la partie radiale s'introduisent les nombres quantiques **n** et **l**.

Pour résoudre la partie angulaire, on fait une nouvelle séparation : $Y(\theta,\varphi)=Y'(\theta).\Phi(\varphi)$, la constante de séparation étant égale à $\mathbf{m}^2$. Il en résulte:

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y'}{\partial\theta}\right)+l(l+1)\sin^2\theta Y' = m^2 Y' \tag{96}$$

et

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = -m^2\Phi \tag{97}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La résolution de l'équation (96) est difficile; ses solutions sont de la forme des polynômes de Legendre associés:

$$P_l^m(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!}(1-\cos^2\theta)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d\cos\theta^{l+m}}(\cos^2\theta - 1) \qquad (98)$$

La relation (98) montre qu'il n'y a de solution pour l'équation (96) que si $|m| \leq l$.

Les polynômes de Legendre forment un système de fonctions orthogonales dans le domaine $-1 \leq \cos\theta \leq 1$. L'équation (97) admet une solution de la forme: $\Phi(\varphi) = Ae^{\pm im\varphi}$.

La constante A peut être déterminée à l'aide de la condition de normation:

$$A^2\int_0^{2\pi} e^{\pm im\varphi}e^{\pm im\varphi}d\varphi = A^2\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi A^2 = 1; \qquad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Il en résulte: $\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm im\varphi}$ (99)

Si on tourne l'atome autour de l'axe Z avec 2π, il revient à la position initiale, c'est à dire:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)\ ; \quad e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}.e^{im2\pi} \text{ et il en résulte:}$$

$$e^{im2\pi} = 1$$

Comme $e^{im2\pi} = \cos 2\pi m + i\sin 2\pi m$, pour avoir $e^{im2\pi} = 1$, il est nécessaire que m soit un entier, il pouvant être positif ou négatif.

On a trouvé donc que les fonctions propres pour les ions hydrogénoïdes et l'atome d'hydrogène sont de la forme:

$$\psi = \psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{l\pm m}(\theta,\varphi) = R_{nl}.P_l^{|m|}(\cos\theta).e^{\pm im\varphi} \qquad (100)$$

Ces fonctions ne sont de solutions de l'équation $H\psi = E\psi$ que si l'énergie a pour valeurs:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2} \qquad (101)$$

On retrouve les niveaux énergétiques de l'atome de Bohr. On désigne les niveaux énergétiques (on dit encore couches) correspondant aux valeurs de n = 1, 2, 3, 4, 5, par les lettres K, L, M, N, O.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Signification physique des nombres quantiques l et m

Soit M le moment de quantité de mouvement de l'électron: M= mv.r = p.r et M_x, M_y et M_z ses composants suivant les trois axes de coordonnées Ox,Oy et Oz:

$$M_x = y\,p_z - z\,p_y$$

$$M_y = z\,p_x - x\,p_z$$

$$M_z = x\,p_y - y\,p_x$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \qquad (102)$$

En mécanique quantique, l'opérateur associé à la composante M_z sera:

$$\hat{M}_z = -i(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) \qquad (103)$$

qui, en coordonnées sphériques devient:

$$\hat{M}_z = -i\left[r\sin\theta\cos\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)-r\sin\theta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right]=$$

$$= -i\left(\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\right)\frac{\partial}{\partial\varphi} = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

L'équation de la valeur propre s'écrit alors: $\hat{M}_z\Phi = -i\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} = m\Phi$ (105)

Si on applique encore une fois $\hat{M}_z$ à l'équation (105) on obtient:

$$\hat{M}_z^2\Phi = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = m^2\Phi \qquad (106)$$

Cette équation est identique à l'équation (97), la composante du moment cinétique sur l'axe Oz ne pouvant donc avoir que des valeurs bien déterminées, données par le nombre quantique ±m. Les fonctions propres de l'opérateur M_z sont:

$$\Phi_{\pm m}(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{\pm im\varphi} \qquad (107)$$

Par un procédé analogue, on peut démontrer que l'équation (95) est l'équation de la valeur propre de l'opérateur $\hat{M}^2$ (le carré du moment cinétique orbital). Ses valeurs sont données par: **l(l+1)**. Par conséquence, les fonctions ψ sont fonctions propres de l'hamiltonien: $\hat{H}\psi = E\psi$, du carré du moment cinétique orbital: $\hat{M}^2\psi = l(l+1)\psi$ et de la projection du moment cinétique orbital sur l'axe Oz: $\hat{M}_z\psi = \pm m\psi$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Signification géometrique des nombres quantiques

La discussion de l'équation de Schrödinger montre que le nombre quantique magnétique m correspond aux valeurs de l'angle φ qui annulent la fonction Φ, donc la fonction d'onde ψ. Il mesure donc le nombre de plans méridiens où la fonction d'onde s'annule (figure 17).

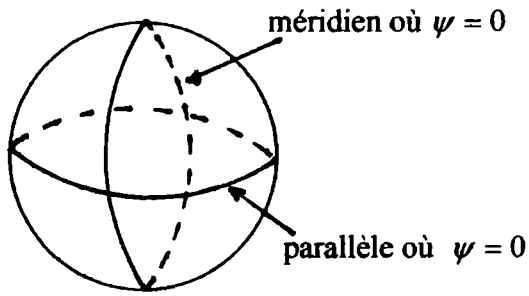


Figure 17. Signification géométrique des nombres quantiques

De même la discussion pour la fonction Y'(θ) montre que l-|m| correspond au nombre de plans parallèles où la fonction d'onde s'annule. Ainsi m mesure le nombre de plans méridiens nodaux et l-|m|, le nombre de plans parallèles nodaux.

La fonction R donne les distances r où la fonction d'onde s'annule. Le nombre des sphères nodales est égal à n'= n-l-1. Ces surfaces nodales délimitent les régions de l'espace où la fonction d'onde change de signe et de positive devient négative.

La fonction orbitale ψ. Signification physique de ψ^2

Nous avons vu qu'en mécanique ondulatoire, l'état de l'électron d'un système hydrogenoïde est décrit par une fonction orbitale. Le mot **orbitale** représente à la fois la fonction d'onde et la distribution électronique qui en découle.

On a déjà montré que cette fonction d'onde, qui dépend des trois coordonnées d'espace (r,θ,φ) fait intervenir trois nombres quantiques: n, l, m. On a vu aussi que la fonction ψ est séparable en trois fonctions R, Y' et Φ.

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r).Y'_{l,\pm m}(\theta).\Phi_{\pm m}(\varphi) \qquad (108)$$

Pour chaque valeur du nombre quantique principal n on a n^2 fonctions orbitales Ψ_{nlm}. A chaque valeur de n correspondent aussi n valeurs du nombre quantique secondaire l, qui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caractérise les sous-niveaux; l étant donné, 2l+1 états (caractérisés par le nombre quantique m) correspondent à cette notation. On les différencie par des considérations de symétrie:

n = 1 l = 0 correspond à une orbitale 1s

n = 2 l = 0 correspond à une orbitale 2s

l = 1 correspond à trois orbitales 2p

n = 3 l = 0 correspond à une orbitale 3s

l = 1 correspond à trois orbitales 3p

l = 2 correspond à cinq orbitales 3d , etc.

On voit donc que les nombres quantiques apparaissent comme une conséquence nécessaire, qui découle d'un calcul mathématique. On a regroupé dans le tableau 2 les expressions des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ces expressions pour la fonction ψ peuvent être transposées aux ions hydrogénoïdes en remplaçant a_0 par a_0/Z.

Tableau 2. Fonctions propres pour l'atome d'hydrogène

n	l	m	Orbitale	Partie radiale R(r)	Partie angulaire Y(θ,φ)
1	0	0	1s	$2a_0^{-3/2}e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}a_0^{-3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}a_0^{-5/2}re^{-r/2a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$
2	1	1	$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}a_0^{-5/2}re^{-r/2a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
2	1	-1	$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}a_0^{-5/2}re^{-r/2a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\sin\varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{9\sqrt{3}}a_o^{-3/2}(3-2\frac{r}{a_0}+\frac{2}{9}\frac{r^2}{a_0^2})e^{-r/3a_0}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	0	$3p_z$	$\frac{4}{27\sqrt{6}}a_0^{-5/2}r(2-\frac{r}{3a_0})e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$
3	1	1	$3p_x$	$\frac{4}{27\sqrt{6}}a_0^{-5/2}r(2-\frac{r}{3a_0})e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\varphi$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3	1	-1	$3p_y$	$\frac{4}{27\sqrt{6}} a_0^{-5/2} r(2-\frac{r}{3a_0}) e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
3	2	0	$3d_z^2$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos\varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin 2\varphi$

On sait que les fonctions $Y(\theta,\varphi)$ contiennent un terme $e^{\pm im\varphi}$ qui leur donne un caractère imaginaire. En combinant linéairement les paires de fonctions appartenant à m et $-m$ d'après le schéma: $\sqrt{\frac{1}{2}}(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}) = \sqrt{2}\cos m\varphi$ et $\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}) = \sqrt{2}\sin m\varphi$, on obtient les fonctions réelles, comprises dans la dernière colonne du tableau.

Probabilité de présence de l'électron

Comme nous avons déjà vu, à chaque fonction d'onde $\Psi(n,l,m)$ correspond une probabilité de présence de l'électron dans un volume $d\tau$ autour du point $M(r,\theta,\varphi)$.

En coordonnées sphériques, $d\tau = r^2 \sin\theta \, dr d\theta d\varphi$, ce qui conduit à:

$$dP = \psi\psi^* r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \qquad (109)$$

et la condition de normation s'exprime par: $\iiint dP = 1$.

Avec $\psi = R(r)Y(\theta,\varphi)$, cette condition est équivalente à deux conditions indépendantes:

$$\int_{r=0}^{r=\infty} RR^* r^2 dr = 1 \qquad (110)$$

$$\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} YY^* \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 1 \qquad (111)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Probabilité radiale. dP_r représente la probabilité de trouver l'électron dans l'espace compris entre les sphères de rayons r et r+dr, centrées sur le noyau.

Le volume de la sphère étant $V= 4\pi r^3/3$, $dV = 4\pi r^2 dr$ (dV – le volume de la mince couche), la probabilité radiale peut être écrite: $dP_r = R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr$.

On définit aussi la densité de probabilité à la distance r du noyau comme:

$$D(r) = \frac{dP_r}{dr} = 4\pi r^2 \|R\|^2 \qquad (112)$$

D(r) ne dépend, comme R, que de nombres quantiques n et l.

Probabilité angulaire. La fonction $Y(\theta,\varphi)$ ne dépend que de nombres quantiques l et m; la distribution angulaire électronique de l'atome d'hydrogène est donc indépendante du nombre quantique principal. La probabilité angulaire est égale à:

$$dP_{\theta,\varphi} = Y\ Y^*\ \sin\theta\ d\theta\ d\varphi = Y\ Y^*\ d\Omega \qquad (113)$$

$d\Omega$ étant l'angle solide élémentaire autour de la direction (θ,φ).

La densité de probabilité angulaire s'exprimera par:

$$D_{\theta,\varphi} = \frac{dP_{\theta,\varphi}}{d\Omega} = \|Y\|^2 \qquad (114)$$

On peut représenter $D_{\theta,\varphi}$ en portant dans la direction (θ,φ) un vecteur de module proportionnel à $\|Y\|^2$. On obtient ainsi une surface traduisant l'anisotropie de la distribution électronique. Nous représentons l'intersection de cette surface par un plan que l'on précisera.

Dans la formation des liaisons entre atomes, l'anisotropie de $\|Y\|^2$ et le signe de ψ jouent un rôle déterminant.

La représentation de $D_{\theta,\varphi}$ munie du signe de ψ est souvent appelée représentation de l'orbitale atomique.

La partie angulaire de la fonction d'onde détermine la forme du nuage électronique qui varie selon le type d'orbitale impliqué (s, p, d, f) et son orientation dans l'espace.

Examinons maintenant la densité de probabilité radiale et angulaire pour quelques orbitales de l'atome d'hydrogène.

Orbitales s. Pour toutes les orbitales s, la partie angulaire de la fonction d'onde est indépendante de θ et φ. Une orbitale *s* possède alors une symétrie sphérique:

$$D_{\theta,\varphi} = \frac{1}{4\pi} \qquad (115)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Son graphe est donc circulaire ou plus exactement, en trois dimensions, sphérique. Pour les orbitales s, la densité électronique maximale se trouve sur le noyau; toutes les autres orbitales ont une densité nulle sur le noyau.

On voit dans le tableau 2 que la partie radiale des orbitales s est différente, d'après les valeurs du nombre quantique principal.

Orbitale 1s. La partie radiale de la fonction d'onde est positive pour toutes les valeurs de r (figure 18 a). Si on l'élève au carré, on la multiplie par $4\pi r^2$ et qu'on la divise par dr, on obtient la fonction de densité de probabilité radiale (figure 18 b). Cette fonction s'annule pour $r = 0$ et $r = \infty$. Elle passe par un maximum pour $r = a_0$. La représentation de l'orbitale 1s est donc une sphère qui porte le même signe + pour toute sa surface (figure 18c).

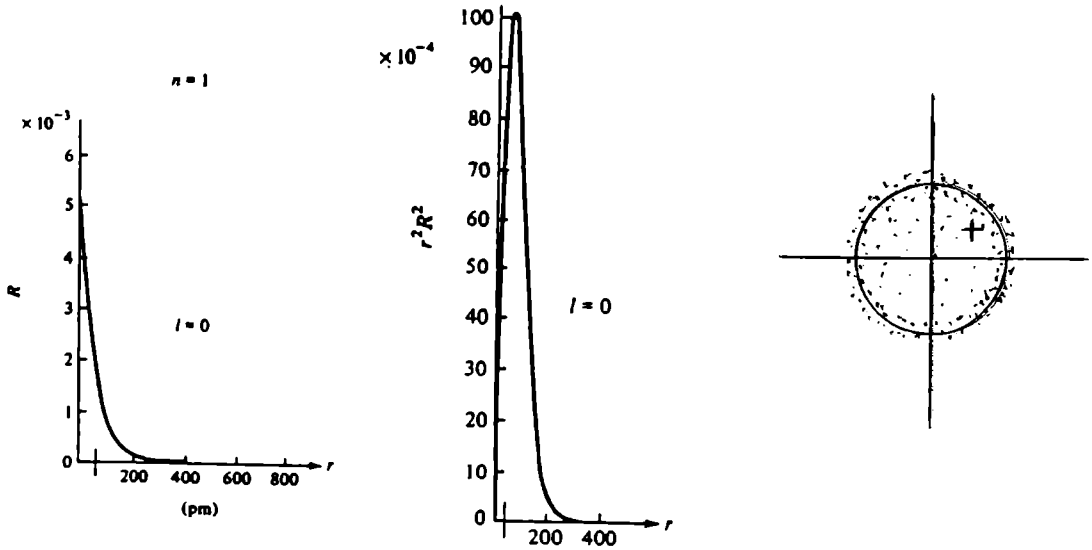


Figure 18. Partie radiale (a), densité de probabilité radiale (b) et représentation du nuage électronique de l'orbitale 1s (c)

Orbitale 2s. Comme la partie radiale de cette fonction d'onde contient une différence de termes, $(1 - r/2a_0)$, elle s'annule aussi pour $r = 2a_0$ en changeant le signe de positif en négatif (figure 19a). La densité de probabilité radiale va s'annuler pour $r = 0$, $r = 2a_0$ et $r = \infty$; elle présente deux maximums, comme on voit sur la figure 19 b. L'orbitale 2s se représente par deux sphères concentriques, munies de signes + et - (figure 19 c).

La surface sphérique où la fonction d'onde s'annule est appelée **surface nodale.** Le nombre des surfaces nodales est donné par la formule: $n - l - 1$. Les régions situées d'une partie et de l'autre de la surface nodale présentent, chacune d'elles, un maximum de densité électronique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

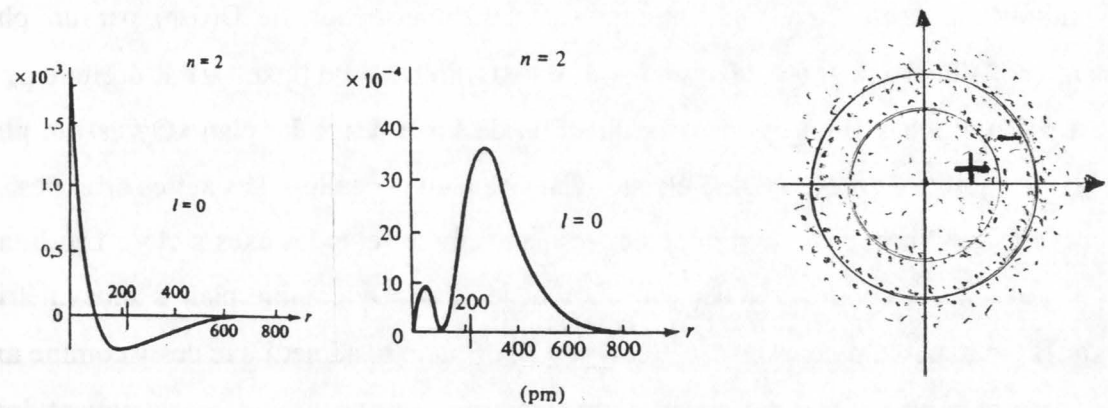


Figure 19. Partie radiale (a), densité de probabilité radiale (b) et représentation du nuage électronique de l'orbitale 2s

Orbitale 3s. La partie radiale de cette fonction d'onde (tableau 2) s'annule pour $r = 1{,}9\ a_0$, $r = 7{,}1\ a_0$ et $r = \infty$, l'orbitale présentant donc deux surfaces nodales (figure 20 a). La densité de probabilité radiale a trois maximums, pour $r_1 = 0{,}74\ a_0$, $r_2 = 4{,}2\ a_0$ et $r_3 = 13{,}1\ a_0$ (figure 20 b). On représente l'orbitale 3s par trois sphères concentriques de signes alternatifs +, - et + (figure 20 c).

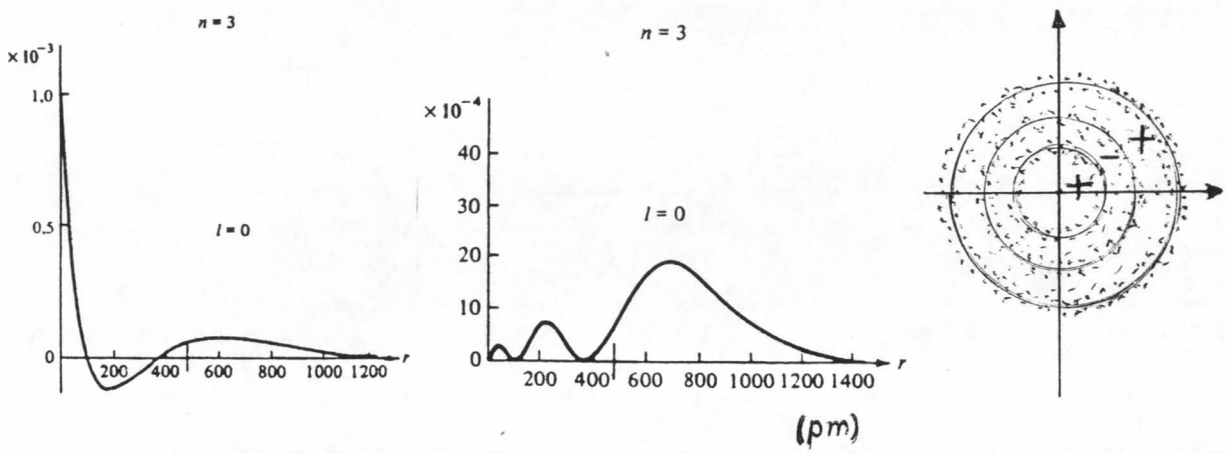


Figure 20. Partie radiale (a), densité de probabilité radiale (b) et représentation du nuage électronique de l'orbitale 3s (c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orbitales p. Pour les orbitales p_z, $Y(\theta,\varphi)$ est indépendante de φ. On a donc symétrie de révolution autour de l'axe Oz. On représentera l'intersection de $D(\theta,\varphi)$ par un plan contenant Oz. $D(\theta,\varphi)$ admet un maximum pour $\theta = 0$ (direction de l'axe Oz). L'orbitale p_z a la forme de deux lobes allongés dans la direction de l'axe des z. Le plan xOy est un plan nodal (la probabilité de présence de l'électron dans ce plan est nulle). Les autres orbitales, p_x et p_y, ont la même forme mais sont orientées respectivement selon les axes x et y . L'orbitale p_x admet l'axe des x comme axe de révolution et le plan zOy comme plan d'antisymétrie. $D_{\theta,\varphi}$ admet un maximum pour $\theta = \pi/2$ et $\varphi = 0$. L'orbitale p_y admet l'axe des y comme axe de révolution et le plan xOz comme plan d'antisymétrie. Les trois orbitales p admettent donc un axe de révolution, les trois axes formant un trièdre trirectangle.

Orbitales 2p. La partie radiale de la fonction d'onde, ne dépendant que de n et l, est commune aux trois orbitales p; elle est positive pour toutes les valeurs de r comme on se voit dans la figure 21 a. La densité de probabilité radiale s'annule pour $r = 0$ et $r = \infty$; elle passe par un maximum pour $r = 4a_o$ (figure 21 b).

Les deux lobes représentant une orbitale 2p portent des signes différents: + pour le sens positif de l'axe et −, pour le sens négatif de l'axe (figure 21 c).

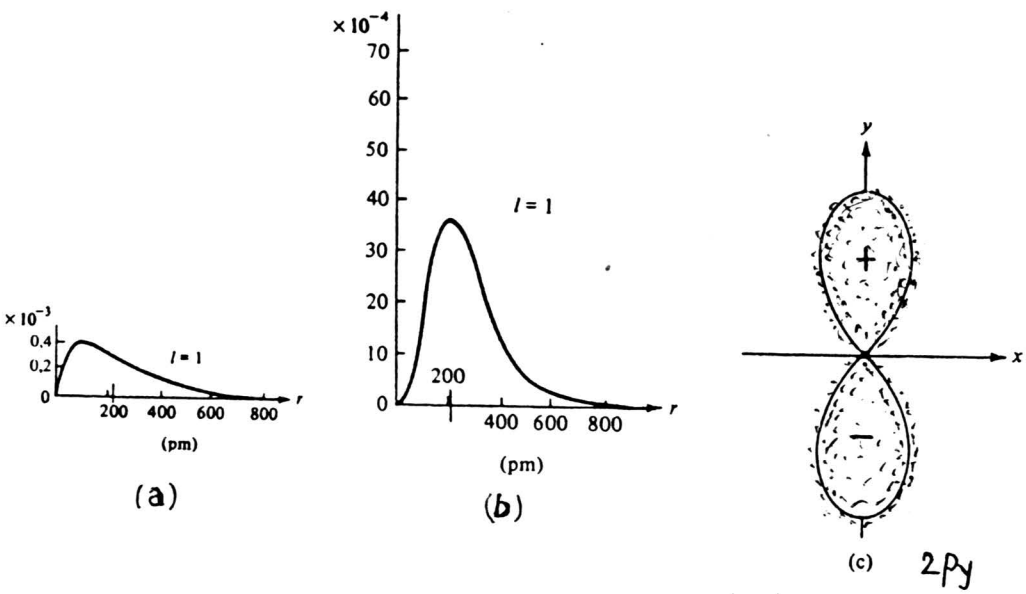


Figure 21. Partie radiale (a), densité de probabilité radiale (b) et représentation du nuage électronique des orbitales 2p (c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Orbitales 3p. La partie radiale de ces fonctions d'onde s'annule pour r = 0, r = $6a_o$ et r = ∞ ; la fonction présente donc une surface nodale pour r = $6a_o$ (figure 22 a). La densité de probabilité a deux maximums correspondants à: r = 1,76 a_o et r = 10,24 a_o (figure 22b). La forme et l'orientation de ces orbitales sont les mêmes que pour les orbitales 2p à la différence que chaque lobe présente une surface nodale (figure 22 c).

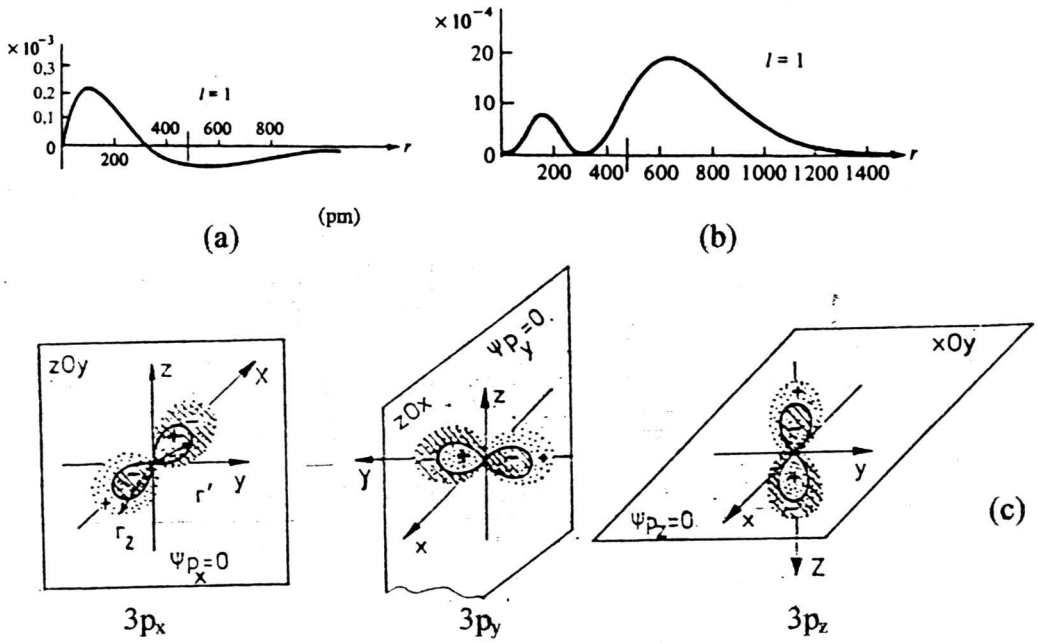


Figure 22. Partie radiale (a), densité de probabilité radiale (b) et représentation du nuage électronique des orbitales 3p (c)

Orbitales d. Les fonctions d'onde $\psi_{320}, \psi_{32\pm1}$ et $\psi_{32\pm2}$ rendent les cinq orbitales *d* conformément aux solutions admises par l'équation de Schrödinger pour l = 2. Elles se représentent par quatre lobes resultés par "l'étranglement" des formes des orbitales p et contiennent deux plans nodaux perpendiculaires.

En utilisant le même procédé que pour les orbitales s et p, on peut montrer que pour les orbitales 3d la partie radiale de la fonction d'onde ne présente pas de surfaces nodales (figure 23 a) et la densité de probabilité radiale s'annule pour r = 0 et r = ∞. Elle passe par un maximum pour r = $9a_o$ (figure 23 b).

La partie radiale de la fonction d'onde des orbitales 4d présente une surface nodale, de telle sorte que chaque lobe est formé de deux régions de signes différents.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

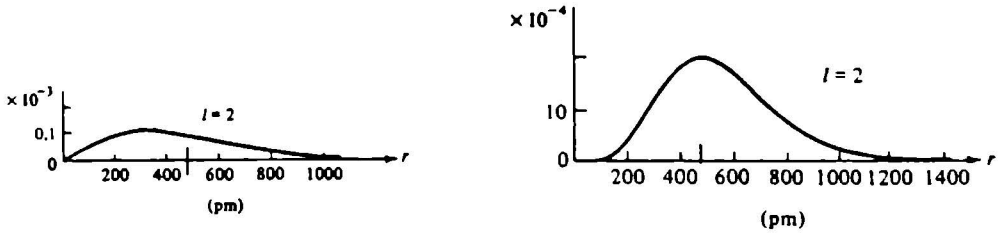


Figure 23. Représentation de la partie radiale (a) et de la densité de probabilité radiale (b) pour les orbitales 3d

En utilisant le passage des cordonnées sphériques aux coordonnées cartésiennes, on peut justifier les noms utilisés pour les orbitales d.

Ainsi, pour l'orbitale d_{z^2}, la fonction d'onde s'écrit:

$$\psi_{nd_{z^2}} = f(r)(3\cos^2\theta - 1) = f(r)\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right) \qquad (116)$$

Cette orbitale admet l'axe Oz comme axe de révolution; ψ est positive pour $\cos^2\theta > 1/3$, soit $\theta < 54°44'$. Y^2 est maximale pour $\theta = 0$ (figure 24).

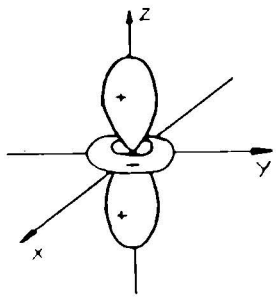


Figure 24. Orbitale $3d_{z^2}$

Pour l'orbitale $d_{x^2-y^2}$:

$$\psi_{nd_{x^2-y^2}} = f(r)\sin^2\theta\cos 2\varphi = f(r)\sin^2\theta(\cos^2\varphi - \sin^2\theta) = \frac{f(r)}{r^2}(x^2 - y^2) \qquad (117)$$

Cette orbitale admet les plans xOz et yOz comme plans de symétrie, les plans x = y et x = -y comme plans d'antisymétrie. Comme pour cette orbitale $Y^2 = \lambda\sin^4\theta\cos^2\varphi$, les maximums de densité de probabilité correspondent à $\theta = \pi/2$ et $\varphi = k\pi/2$, c'est-à-dire aux axes Ox et Oy (figure 25).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

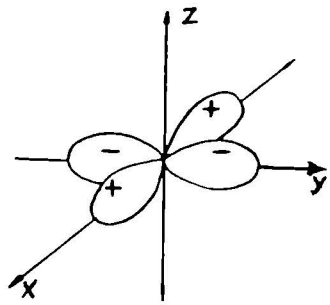


Figure 25. Orbitale $3d_{x^2-y^2}$

Les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} se déduisent de $d_{x^2-y^2}$ par rotation. Par exemple, une rotation autour de Oz (θ ne change pas) de φ = π/4 permet de passer de $d_{x^2-y^2}$ à d_{xy}.

$$\psi_{nd_{xy}} = f(r)\sin^2\theta\sin 2\varphi = 2f(r)\sin\theta\sin\varphi\cos\varphi = \frac{2f(r)}{r^2}xy \qquad (118)$$

Les plans xOz et yOz sont des plans d'antisymétrie, les plans x = y et x = -y, plans de symétrie (figure 26 a).

Pour l'orbitale d_{xz} on a:

$$\psi_{nd_{xz}} = f(r)\sin 2\theta\cos\varphi = 2f(r)\sin\theta\cos\theta\cos\varphi = 2\frac{f(r)}{r^2}xz \qquad (119)$$

Cette orbitale admet les plans yOz et xOy comme plans d'antisymétrie, les plans z = x et z = -x comme plans de symétrie (figure 26 b).

Pour l'orbitale d_{yz} on a:

$$\psi_{nd_{yz}} = f(r)\sin\theta\sin\varphi = 2f(r)\sin\theta\cos\theta\sin\varphi = 2\frac{f(r)}{r^2}yz \qquad (120)$$

L'expression est analogue à celle de $\psi_{nd_{xz}}$ en changeant x en y. Les plans xOz et xOy sont des plans d'antisymétrie, les plans y = z et y = -z, des plans de symétrie (figure 26 c).

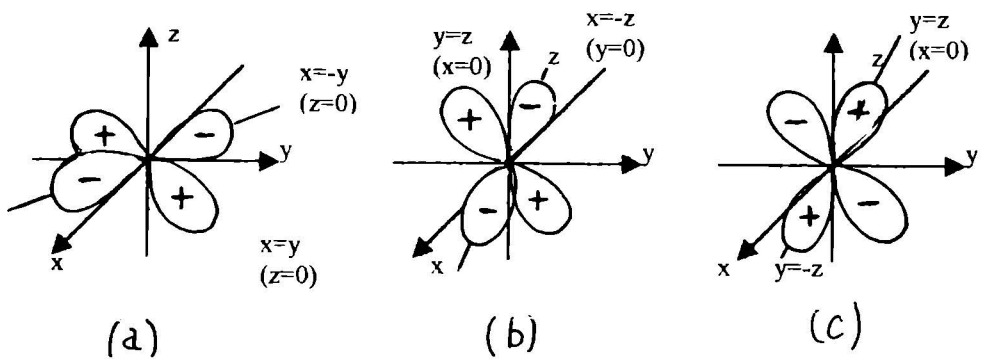


Figure 26. Les orbitales $3d_{xy}$ (a), $3d_{xz}$ (b) et $3d_{yz}$ (c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut facilement se tromper sur la signification de ces figures représentant les orbitales atomiques. Elles représentent des graphes de fonctions mathématiques et que ce n'est pas en les dessinant floues qu'on en fait une représentation de l'atome. Les chimistes ont l'habitude de penser en termes de nuages électroniques, et par conséquent ψ^2 donne la meilleure représentation intuitive d'une orbitale. Les méthodes permettant de montrer la probabilité de présence totale de l'électron incluant à la fois la probabilité radiale et la probabilité angulaire sont illustrées par la figure 27. Bien que la densité électronique puisse être montrée par ombrage ou par des lignes d'isodensité électronique, seule cette dernière méthode est quantitative.

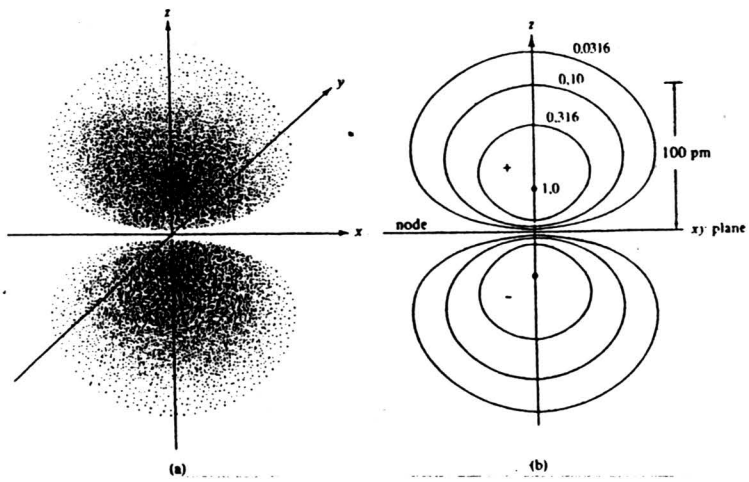


Figure 27. Représentation par points de la densité électronique d'une orbitale 2p (a) comparée aux courbes de niveau de densité électronique de l'orbitale $2p_z$ du carbone (b). Les valeurs des courbes de niveau donnent la densité électronique maximum

On peut donc observer que l'application des principes de la mécanique ondulatoire au mouvement des électrons a conduit à une représentation plus floue que le modèle planétaire de Bohr-Sommerfeld. Les électrons ne décrivent pas d'orbites définies, ils circulent autour du noyau suivant des parcours imprécis, et ces mouvements ont une telle rapidité que les électrons occupent autour du noyau une portion de l'espace qui constitue **un nuage électronique**.

De la théorie de Bohr on a néanmoins conservé les hypothèses concernant l'existence d'un ensemble discontinu de **niveaux d'énergie** et l'explication de l'émission de radiations par des sauts d'électrons d'un niveau d'énergie à un autre moins élevé, ces hypothèses ayant d'ailleurs fait l'objet de vérifications expérimentales précises. Aussi a-t-on conservé

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

généralement l'ancienne terminologie, **n** définissant ce qu'on appelle la couche, **l**, la sous-couche et **m** l'orbite; toutefois, on désigne plus spécialement sous le nom **d'orbitale** ce que devient la notion d'orbite en mécanique ondulatoire. Selon Bohr, par exemple, l'électron de l'hydrogène circule sur une orbite circulaire de rayon 0,053 nm; il est donc toujours à cette distance de noyau. Dans le modèle ondulatoire, il se trouve à un moment donné, n'importe où mais le plus souvent à une distance du noyau voisine de 0,053 nm. Il y a là, à la fois, une concordance remarcable entre deux approches radicalement différentes, et une différence fondamentale.

Le spin en mécanique ondulatoire

La discussion de l'équation de Schrödinger conduit à introduire les trois nombres quantiques n, l et m, mais pas le spin. C'est que l'équation de Schrödinger n'est valable qu'en ne tenant pas compte de la théorie de la relativité.

Deux ans après l'introduction empirique du spin par Goudsmith et Uhlenbeck, Dirac fit une théorie relativiste de l'électron et de l'atome d'hydrogène, où le spin de l'électron apparaît comme une conséquence nécessaire.

Le plus simple pour comprendre l'influence du spin sur la trajectoire de l'électron est de se contenter de l'approximation de Bohr et de considérer que l'électron peut tourner à la fois autour du noyau et sur lui-même. Chacune de ces rotations équivaut à un courant électrique et produit un champ magnétique. Il y a donc une interaction magnétique entre le spin et l'orbite. Mais, quand une charge est en mouvement, les actions magnétiques sont beaucoup plus petites que les actions électrostatiques. On peut donc en première approximation négliger l'interaction magnétique et considérer l'état de spin et l'état orbital de l'électron comme indépendants l'un de l'autre.

Par suite, on peut faire correspondre à l'état stationnaire d'un électron une fonction d'onde spatiale indépendante du spin et une fonction d'onde de spin indépendante de la fonction d'onde orbitale. Si l'on désigne la fonction d'onde spatiale par $\psi(x,y,z)$ et la fonction d'onde de spin par α ou par β, suivant que le nombre quantique de spin est $\pm 1/2$, la fonction d'onde totale peut être mise sous la forme:

$$\psi = \psi(x,y,z)\{\alpha,\beta\} \qquad (121)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour les électrons, qui sont des particules de spin de nombre demi-entier, la fonction d'onde totale doit être antisymétrique.

L'ensemble de nombres quantiques **n**, **l**, **m** et **s** définit ce qu'on appelle **l'état quantique de l'électron.**

L'équation de Schrödinger pour l'atome polyélectronique

Toute la discussion jusqu'à présent n'a traité que de l'atome d'hydrogène neutre, le seul atome pour lequel l'équation de Schrödinger peut être résolue exactement. Ce traitement peut être étendu aisément aux ions à un seul électron, isoélectronique de l'hydrogène, comme He^+, Li^{2+} et Be^{3+} en utilisant la valeur appropriée de la charge nucléaire Z.

Dans un atome à plusieurs électrons, chacun d'eux est soumis à l'attraction du noyau, de charge +Ze, mais aussi à des forces électroniques de répulsion dues aux autres électrons.

L'énergie potentielle V d'un tel système dépend donc de distances noyau-électron et électrons-électrons. S'il y a p électrons dans le système, V est une fonction de 3p coordonnées. En notant r_j la distance entre l'électron j et le noyau et r_{ij}, la distance entre l'électron i et l'électron j, l'énergie potentielle s'exprime par:

$$V = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\sum_{i<j}\frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{j=1}^{p}\frac{Ze^2}{r_j}\right] \qquad (122)$$

et l'équation de Schrödinger par:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + V\right]\Psi = E\Psi \qquad (123)$$

Cette équation ne peut être résolue directement, car il est impossible de séparer les variables à cause de l'existence des termes traduisant les répulsions électroniques.

Un grand nombre de méthodes d'approximation ont été utilisées, mais nous nous contenterons ici de décrire de façon conceptuelle l'une des plus précises. On l'appelle la méthode Hartree-Fock, du nom des chercheurs qui l'ont mise au point, ou encore la méthode du champ autocohérent. Dans ce cas, on remplace les électrons par un nuage diffus dont la densité électronique locale est définie à partir de la fonction d'onde. L'action de ces électrons en un point sera donc la moyenne pondérale de toutes les actions qu'ils peuvent exercer suivant l'endroit où ils se trouvent. Il est alors possible de calculer une énergie potentielle

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$V_i(x_i,y_i,z_i)$ en tenant compte de répulsions électrostatiques entre un électron *i* placé en $M_i(x_i,y_i,z_i)$ et les nuages électroniques associés aux autres électrons.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + \sum_i V_i(x_i,y_i,z_i)\right]\Psi = E\Psi \qquad (124)$$

Le noyau étant supposé immobile (approximation de Born-Oppenheimer), l'opérateur de Laplace correspondant au système total, s'écrit:

$$\Delta = \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} = \sum \Delta_i \qquad (125)$$

On peut ainsi considérer l'énergie comme une somme d'énergies associées à chaque électron:

$$E = \sum_i E_i \qquad (126)$$

et la fonction d'onde Ψ comme un produit de fonctions, chacune ne dépendant que d'un électron:

$$\Psi = \prod_{i=1}^{p} \psi_i(x_i,y_i,z_i) \qquad (127)$$

Parce que pour $i \neq j$,

$$\frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_j^2} = \frac{\partial^2\psi_i}{\partial y_j^2} = \frac{\partial^2\psi_i}{\partial z_j^2} = 0 \qquad (128)$$

(ψ_i ne dépendant que de x_i,y_i,z_i) et on peut écrire:

$$\Delta\Psi = \sum_i \frac{\Psi}{\psi_i}\Delta_i\psi_i \qquad (129)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Psi\sum_i \frac{1}{\psi_i}\Delta_i\psi_i + \Psi\sum_i V_i = \Psi\sum_i E_i \qquad (130)$$

ou

$$\sum_i\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i\psi_i + (V_i - E_i)\psi_i\right) = 0 \qquad (131)$$

Les électrons étant indépendants, pour que cette égalité soit vérifiée, il faut que chaque terme de la somme soit séparément nul. On a ainsi décomposé l'équation de Schrödinger en *p* équations monoélectroniques:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta_i\psi_i + (V_i - E_i)\psi_i = 0 \qquad (132)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si nous supposons que V_i est une énergie potentielle à symétrie sphérique en 1/r, nous retrouverons l'équation d'état d'un système hydrogénoïde.

Le résultat fondamental est que la fonction garde exactement la même forme en fonction des angles θ et φ, de sorte que les nombres quantiques **l** et **m** se retrouvent avec les mêmes valeurs. On retrouve donc des électrons s, p, d, f avec la même signification dans tous les atomes. Mais la partie radiale de la fonction d'onde est différente et difficile à calculer.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène et de tous hydrogénoïdes, l'énergie ne dépend que du nombre quantique n; pour les atomes à plusieurs électrons, le calcul montre que l'énergie dépend de deux nombres quantiques n et l:

$$E_{n,l} = -Rch\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \qquad (133)$$

où Z^* est la *charge effective* du noyau et n* est *le nombre quantique effectif.*

On peut expliquer l'introduction de la charge effective Z^* au lieu de la charge réelle, en raison des répulsions électroniques qui font que chaque électron *j* fait plus ou moins écran à l'action du noyau sur l'électron *i*, si bien que tout se passe pour l'électron *i* comme si le noyau n'avait qu'un nombre de charge effective, $Z^* < Z$.

$$Z^* = Z - \sigma_j \qquad (134)$$

où σ_j est le coefficient d'écran de l'électron j sur l'électron i. Les valeurs de n* sont :

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4	4,2

La valeur de Z* peut être mesurée expérimentalement en utilisant les énergies d'ionisation. Il y a aussi des méthodes empiriques de calcul, dont la plus utilisée est la méthode de Slater. Dans cette méthode, la diminution de la charge nucléaire pour l'électron considéré est exprimée à l'aide des coefficients. Les électrons ont été groupés en groupes d'écranation:

1s; 2s2p; 3s3p; 3d; 4s4p; 4d4f; 5s5p; 5d5f.

On considère que seulement les électrons intérieurs et les électrons qui se trouvent sur le même niveau avec l'électron considéré produisent un effet d'écran, tandis que ceux extérieurs ne sont pas pris en calcul. Pour un électron s ou p, on applique le coefficient 0,35 pour chaque électron qui se trouve dans le même niveau, 0,85 pour chaque électron du niveau précédent et 1 pour les électrons intérieurs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Pour un électron d ou f on applique le coefficient 0,35 pour chaque électron qui se trouve dans le même groupe et le coefficient 1 pour tous les autres électrons.
- Les électrons du niveau K diminuent réciproquement la charge nucléaire avec 0,3.

Pour un même atome, la charge nulcéaire effective peut donc être différente selon l'électron considéré.

Exemples: pour un électron externe s ou p de l'oxygène (Z=8), de configuration $(1s^2)(2s^22p^4)$, l'effet d'écran est exercé par 5 électrons du même groupe sp et de 2 électrons de la couche précédente. Donc: $Z^* = 8 - (5 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 4,55$

Pour l'un des électrons 4s du cobalt (Z = 27), de configuration $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^7)(4s^2)$: $Z^* = 27 - (1 \times 0,35) + (15 \times 0,85) + (10 \times 1,00) = 3,9$

Pour l'un des électrons 3d du cobalt (les électrons 4s n'interviennent plus):

$$Z^* = 27 - (6 \times 0,35) + (18 \times 1,00) = 6,9$$

Les deux derniers exemples montrent qu'un électron 4s du cobalt subit un effet d'écran plus important qu'un électron 3d. La force qui le retient est donc plus faible et ceci expliquera qu'en cas d'ionisation les électrons 4s partent avant les électrons 3d.

Le modèle vectorial de l'atome

La résolution approchée de l'équation de Schrödinger dans le cas des atomes polyélectroniques nous a conduit à définir des niveaux d'énergie dépendant de deux nombres quantiques n et l.

Les fonctions d'onde définissent les états des électrons dans les atomes, mais ce n'est là qu'une approximation, car ce qu'il importerait de préciser c'est l'état globale de l'atome lui-même. On ne pourrait le faire que si l'on savait résoudre directement l'équation de Schrödinger pour l'atome à **n** électrons. À défaut, on a dû se contenter d'une définition des états des atomes à partir des états de leurs électrons. C'est ce que fait **le modèle vectorial** de l'atome.

On sait que chaque électron possède un moment cinétique orbital et un moment cinétique de spin, auxquels on associe des moments magnétiques.

Pour calculer les états énergétiques d'un atome (appelés **termes spectraux**), il faut tenir compte de l'interaction entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin de chaque électron, et aussi des interactions des moments cinétiques appartenant à tous les électrons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parce que les moments cinétiques sont des vecteurs, le calcul de ces interactions peut être limité à un couplage vectorial.

Il y a deux types de couplages: l'un appelé **couplage LS**, proposé par Russel et Saunders (1925), et l'autre appelé **couplage jj.**

Le couplage LS peut être appliqué lorsque l'interaction spin-orbite est petite par rapport aux interactions interélectroniques, ce qui est en général vrai pour les éléments légers. Pour cela, on tient compte d'abord des interactions interélectroniques: on fait la somme des nombres quantiques l de chacun des électrons, en obtenant **le nombre quantique orbital total de l'atome, L**:

$$L = \sum l \qquad (135)$$

Les valeurs de L permettent de classer les états des atomes qui sont dits:

S si L = 0 F si L = 3

P si L = 1 G si L = 4, etc.

D si L = 2

notation calquée sur celle que nous avons indiquée pour les électrons.

Il faut signaler que la combinaison des vecteurs est compliquée du fait qu'ils n'obéissent pas en mécanique ondulatoire aux lois classiques. On peut faire la somme des projections des moments cinétiques orbitaux des électrons sur un même axe, par exemple l'axe des z:

$$\sum m_l = M_L \qquad (136)$$

On obtient ainsi les valeurs M_L, qui représentent les projections du nombre quantique orbital total L sur l'axe des z, qui apparaît ici comme un axe privilégié.

En tenant compte que pour une valeur de L donnée, M_L peut prendre (2L + 1) valeurs:

$$-L, -L + 1, -L + 2, \ldots, 0, \ldots L - 2, L - 1, L$$

on peut grouper de cette manière les valeurs de M_L en trouvant les valeurs correspondantes de L. Pout obtenir **le nombre quantique de spin total, S,** on fait la somme:

$$\vec{S} = \sum \vec{s_i} \qquad (137)$$

S pouvant être nul, entier ou demi-entier.

Le moment orbital résultant et le moment de spin résultant se combinent vectoriellement en donnant **un moment d'impulsion total résultant, J,** défini par un nombre quantique J, dit **quantum interne**, conformément à la relation:

$$J = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad (138)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le nombre quantique J ne peut prendre que (2S + 1) valeurs:

$$L - S,\ L - S + 1, \ldots, L + S - 1, L + S$$

Les (2S + 1) valeurs représentent ce qu'on appelle **multiplicité spectrale, g.**

On peut donc conclure qu'en tenant compte des interactions coulombiennes entre les électrons, les niveaux énergétiques des atomes dépendent des nombres quantiques L et S. À cause du couplage spin-orbite, chaque niveau énergétique se scinde en une série de sous-niveaux, caractérisés par le quantum interne, J. À chaque valeur de J correspond en effet un niveau énergétique différent de l'atome; cette multiplicité des niveaux d'énergie est précisément égale à la multiplicité spectrale, c'est-à-dire au nombre de constituants en lesquels se séparent les raies d'une série donnée. Ce sont d'ailleurs ces études spectrales qui permettent de fixer les valeurs de L, S, g et de J.

Pour désigner un terme spectral, on a adopté les notations proposées par Russel et Saunders: on porte en indice supérieur à gauche de la lettre S, P, D,..., indicatrice de l'état, la valeur de la multiplicité spectrale, g = 2S + 1, et en indice inférieur à droite, la valeur du quantum interne J.

Le microétat énergétique correspondant à l'état fondamental sera choisi parmi la multitude de microétats possibles d'un atome, en appliquant les règles de Hund:

- l'état fondamental correspond à la valeur maximale de la multiplicité de spin (valeur maximale de S);
- s'il y a plusieurs états au spin maximum, l'état fondamental correspondra à la valeur maximale de L;
- pour la valeur maximale de L, l'état fondamental correspond à la valeur minimale de J: J = |L - S|, si la sous-couche électronique est jusqu'à la moitié pleine et à la valeur maximale de J: J = |L + S|, si la sous-couche est après la moitié pleine.

On va exemplifier ce type de couplage, en déterminant les termes spectraux possibles pour la configuration ns^2np^2 (disons pour l'atome de carbone). Les deux électrons s sont appariés et ils n'apportent aucune contribution aux valeurs des nombres quantiques. C'est pourquoi on considère seulement les deux électrons p. Ils sont caractérisés, tous les deux, par $l = 1$ et $m_l = -1, 0, 1$. Les valeurs de M_L seront donc:

$$M_L = -2, -1, 0, -1, 0, 1, 0, 1, 2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut grouper ces valeurs: -2, -1, 0, 1, 2 ; -1, 0, 1 et 0. Les premières cinq valeurs de M_l, correspondent à L = 2, les autres trois à L = 1 et la valeur 0 , à L = 0. Les valeurs possibles de L seront donc: L = 2 (terme D); L = 1 (terme P) et L = 0 (terme S).

En ce qui concerne les valeurs de S, on observe que les deux électrons peuvent avoir le même spin ($s_1 = s_2 = ½$ et alors S = 1) ou de spins opposés ($s_1 = ½$, $s_2 = - ½$, S = 0).
Il faut donc considérer que les termes S, P, D peuvent être soit singulets (S = 0; 2S + 1 = 1), soit triplets (S = 1; 2S + 1 = 3).

^1S; ^1P; ^1D

^3S; ^3P; ^3D

En considérant que la fonction d'onde totale pour chaque état doit être antisymétrique, on voit que les termes ^1P, ^3S et ^3D ne peuvent pas exister (pour ^1P, la fonction de spin est antisymétrique et la fonction orbitale est aussi antisymétrique, leur produit sera symétrique; pour les termes ^3S et ^3D, la fonction orbitale est symétrique et la fonction de spin, aussi symétrique). En conclusion, les termes spectraux possibles sont: ^1S, ^1D et ^3P.

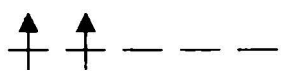
Les valeurs de J seront:

- pour ^1S: S = 0, L = 0, J = 0;
- pour ^1D: S = 0, L = 2, J = 2;
- pour ^3P: S = 1, L = 1, J = 2,1,0.

Les états énergétiques possibles seront donc: $^1S_0$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$.

En appliquant les règles de Hund, on trouve que le terme fondamental est $^3P_0$.

Pour une configuration à plusieurs électrons, la détermination des termes spectraux est difficile, mais on peut déterminer directement le terme fondamental à l'aide des règles de Hund. On prend, par exemple, la configuration d^2. Le terme fondamental correspond à la valeur maximale de S, c'est-à-dire que les deux électrons doivent être placés sur des orbitales différentes.



m_l 2 1 0 -1 -2

Les électrons seront placés sur les orbitales qui correspondent aux valeurs de $m_l = 2$ et 1 pour obtenir la valeur maximale de L = 3. Le terme fondamental sera donc ^3F et parce que la sous-couche est jusqu'à la moitié pleine, on prend la valeur minimale de J: $J = |L - S| = 3 - 1 = 2$.
Le terme fondamental est: $^3F_2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Répartition des électrons sur les niveaux énergétiques de l'atome

Un atome est dans son état fondamental, état d'énergie minimale, lorsque tous les électrons occupent, dans la limite des places disponibles, les états énergétiques les plus bas.

L'édification du cortège électronique obéit à trois règles:

1. Le principe de stabilité: *les électrons occupent les orbitales atomiques les plus stables.* L'énergie associée à un état (n, l) est une fonction croissante de la somme (n + l). Pour une même valeur de (n +l) cette énergie est une fonction croissante de n. Cette règle, appelée **règle de Klechkowsky** permet de représenter les niveaux d'énergie d'un atome polyélectronique (figure 28).

Couche K.....1s
Couche L.....2s 2p
Couche M.....3s 3p 3d
Couche N.....4s 4p 4d 4f
Couche O.....5s 5p 5d 5f
Couche P.....6s 6p 6d
Couche Q.....7s 7p

Figure 28. La règle de Klechkowsky

Il existe cependant un certain nombre d'exceptions. Il s'agit d'éléments dont le niveau d est incomplètement rempli et dont les atomes trouvent une énergie électronique totale plus faible dans une configuration différante de celle que laissent prévoir les règles ci-dessus (chrome, cuivre, palladium, platine, etc). De même on peut dire de lanthane et d'actinium qui sont des éléments de transition f.

En appliquant ces règles de remplissage des niveaux énergétiques par des électrons, on n'obtient pas les vraies configurations électroniques des éléments. Il y a la dite **contraction des orbitales**, d'après laquelle, dès que le dernier électron correspondant à un certain Z se dispose sur une orbitale, il y aura une redistribution des orbitales d'après l'ordre de **n** croissant.

2. Le principe d'exclusion de Pauli. Des électrons ayant le même spin se repoussent fortement et ont tendance à occuper des régions différentes de l'espace. C'est le résultat d'une des lois fondamentale de la nature que l'on a appelée *le principe d'exclusion de Pauli.* Cela signifie que *si deux électrons ont le même spin ils doivent avoir des fonctions d'onde spatiales différentes (c'est-à-dire des orbitales différentes) et que s'ils occupent la même orbitale ils doivent avoir des spin appariés.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

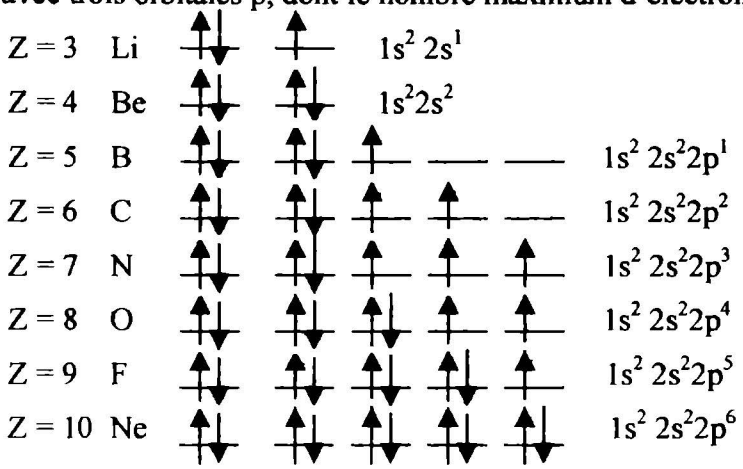
3. La règle de Hund. *Lorsque les orbitales atomiques sont de même énergie, on en occupe le maximum avec des électrons de spins parallèles.* Autrement dit, les électrons se placent d'abord à raison de *1* par case et ne s'apparient en doublets que s'ils sont plus nombreux que les cases.

On peut ainsi répartir les électrons d'un atome sur les différentes orbitales atomiques.

L'élément le plus simple est l'hydrogène: Z = 1. Dans son état fondamental l'électron se trouvera décrit par l'orbitale 1s, avec $m_s = +1/2$. On notera la configuration par $1s^1$.

Pour l'hélium, Z = 2 et le deuxième électron occupera l'orbitale 1s, avec $m_s = -1/2$. On notera par $1s^2$. La couche K est ainsi saturée. À une couche définie par n, correspondent n^2 orbitales atomiques. Une couche n peut donc accueillir $2n^2$ électrons.

Après la couche K on garnit la couche L (n = 2), qui pourra contenir $2n^2 = 8$ électrons. Cette couche contient deux sous-couches: 2s (l = 0), qui peut accueillir 2 électrons et 2p (l =1), avec trois orbitales p, dont le nombre maximum d'électrons sera 6. On a donc:



Ensuite on garnit la couche M, qui contient trois sous-couches: 3s (l = 0), 3p (l = 1) avec trois orbitales et 3d (l = 2) avec cinq orbitales. On va remplir d'abord les sous-couches 3s et 3p et on a ainsi les éléments de nombres atomiques 11 à 18, de Na à Ar. Mais, d'après la règle de Klechkowsky, les électrons 4s apparaissent avant les électrons 3d, et ce sont le potassium et le calcium de nombres atomiques 19 et 20 pour lesquels on garnit cette sous-couche. L'introduction des électrons 3d correspond à la première série d'éléments dits de "transition", au nombre de 10, de Sc (Z = 21) à Zn (Z = 30). Pour les atomes Cr et Cu, la stabilité particulière due aux sous-couches demi-pleine et pleine, détermine le passage d'un électron 4s dans la sous-couche 3d, de telle sorte que les configurations de l'état fondamental de ces atomes sont: $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^1\ 3d^5$ et respectivement $1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6\ 4s^1 3d^{10}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On remplit ensuite les orbitales 4p et ce sont les six éléments de Ga (Z = 31) à Kr (Z = 36). Cela fait au total 18 éléments constituant la quatrième période de la classification périodique.

Les choses se reproduisent de la même manière pour les 18 éléments qui constituent la cinquième période: les éléctrons 5s apparaissent avec Rb (Z = 37) et Sr (Z = 38), les électrons 4d avec la deuxième série de métaux de transition, au nombre de 10, de Y (Z = 39) à Cd (Z = 48), enfin les électrons 5p pour les éléments de In (Z = 49) à Xe (Z = 54).

Les électrons 6s apparaissent ensuite avec Cs (Z = 55) et Ba (Z = 56), le premier 5d avec La (Z = 57), puis les électrons 4f avec les 14 éléments des **terres rares** ou **lanthanides**, de cérium (Z = 58) à lutécium (Z = 71). Dans le cas des lanthanides et des éléments qui les suivent immédiatement, les niveaux 5d et 4f sont extrêmement proches. Dans l'atome de lanthane, le 57^e électron se place dans le niveau 5d plutôt que dans 4f. Puis le niveau 4f commence à se remplir, et quelques lanthanides n'ont pas d'électrons 5d. Pourtant la différence d'énergie entre la configuration $5d^{n+1}4f^m$ et la configuration $5d^n4f^{m+1}$ est trop faible. C'est pourquoi que tous les lanthanides se comportent comme si leur configuration électronique était $6s^25d^14f^n$; leur degré d'oxydation le plus stable est toujours celui qui correspond à la perte de trois électrons (ceux de 6s et de 5d).

Après lutécium, le niveau 5d, qui ne renfermait alors qu'un électron, se complète et c'est une troixième série d'éléments de transition de hafnium (Z = 72) à mercure (Z = 80), mais le nombre d'électrons 6s peut diminuer au profit des électrons 5d (un seul électron 6s pour Pt et Au).

Enfin vient le tour des électrons 6p, d'où 6 éléments , de thallium (Z = 81) à radon (Z = 86). On a donc au total 32 éléments constituant la sixième période.

Les électrons 7s apparaissent ensuite avec le francium (Z = 87) et le radium (Z = 88), puis le premier électron 6d avec l'actinium (Z = 89).

Il n'y a pas de certitude au sujet de la configuration électronique, dans leur état normal, des éléments au delà de l'actinium, parce que les énergies des niveaux 5f et 6d sont très voisines.

Par analogie avec ce qui se passe dans la sixième période, Seaborg a admis que les électrons 5f apparaîtraient à partir du thorium, de sorte qu'on ait une famille d'**actinides**, homologue de celle des lanthanides.

Dans le tableau 3 on donne les configurations électroniques des éléments avec leurs termes d'état fondamental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 3. Configurations électroniques des éléments

Z	Élément	Configuration électronique	Terme fonda-mental	Z	Élément	Configuration électronique	Terme fonda-mental
1	H	$1s^1$	$^1S_{1/2}$	28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	$^3F_4$
2	He	$1s^2$	$^1S_0$	29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	$^2S_{1/2}$
3	Li	$[He]2s^1$	$^2S_{1/2}$	30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	$^1S_0$
4	Be	$[He]2s^2$	$^1S_0$	31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	$^2P_{1/2}$
5	B	$[He]2s^22p^1$	$^2P_{1/2}$	32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	$^3P_0$
6	C	$[He]2s^22p^2$	$^3P_0$	33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	$^4S_{3/2}$
7	N	$[He]2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$	34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	$^3P_2$
8	O	$[He]2s^22p^4$	$^3P_2$	35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	$^2P_{3/2}$
9	F	$[He]2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	$^1S_0$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	$^1S_0$	37	Rb	$[Kr]5s^1$	$^2S_{1/2}$
11	Na	$[Ne]3s^1$	$^2S_{1/2}$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	$^1S_0$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	$^1S_0$	39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	$^2D_{3/2}$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	$^2P_{1/2}$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	$^3F_2$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	$^3P_0$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	$^6D_{1/2}$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$	42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	$^7S_3$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	$^3P_2$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	$^6S_{5/2}$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	$^2P_{3/2}$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	$^5F_5$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	$^1S_0$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	$^4F_{9/2}$
19	K	$[Ar]4s^1$	$^2S_{1/2}$	46	Pd	$[Kr]5s^04d^{10}$	$^1S_0$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	$^1S_0$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	$^2S_{1/2}$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	$^2D_{3/2}$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	$^1S_0$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	$^3F_2$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	$^2P_{1/2}$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	$^4F_{3/2}$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	$^3P_0$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	$^7S_3$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	$^4S_{3/2}$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	$^6S_{5/2}$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	$^3P_2$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	$^5D_4$	53	I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	$^2P_{3/2}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	$^4F_{9/2}$	54	Xe	$[Kr]4d^{10}5s^25p^6$	$^1S_0$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

55	Cs	$[Xe]6s^1$	$^2S_{1/2}$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$	$^1S_0$
56	Ba	$[Xe]6s^2$	$^1S_0$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$	$^2P_{1/2}$
57	La	$[Xe]6s^25d^1$	$^2D_{3/2}$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$	$^3P_0$
58	Ce	$[Xe]6s^24f^2$	$^3H_4$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$	$^4S_{3/2}$
59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	$^4I_{9/2}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$	$^3P_2$
60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	$^5I_4$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$	$^2P_{3/2}$
61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	$^6H_{5/2}$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$	$^1S_0$
62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	$^7F_0$	87	Fr	$[Rn]7s^1$	$^2S_{1/2}$
63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	$^8S_{7/2}$	88	Ra	$[Rn]7s^2$	$^1S_0$
64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	$^9D_2$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$	$^2D_{3/2}$
65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	$^6H_{15/2}$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$	$^3F_2$
66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	$^5I_8$	91	Pa	$[Rn]7s^26d^15f^2$	$^4K_{11/2}$
67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	$^4I_{15/2}$	92	U	$[Rn]7s^26d^15f^3$	$^5L_6$
68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	$^3H_6$	93	Np	$[Rn]7s^26d^15f^4$	$^6L_{11/2}$
69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	$^2F_2$	94	Pu	$[Rn]7s^26d^05f^6$	$^7F_0$
70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	$^1S_0$	95	Am	$[Rn]7s^26d^05f^7$	$^8S_{7/2}$
71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	$^2D_{3/2}$	96	Cm	$[Rn]7s^26d^15f^7$	$^9D_2$
72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	$^3F_2$	97	Bk	$[Rn]7s^26d^05f^9$	$^6H_{15/2}$
73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$	$^4F_{3/2}$	98	Cf	$[Rn]7s^26d^05f^{10}$	$^5I_8$
74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$	$^5D_0$	99	Es	$[Rn]7s^26d^05f^{11}$	$^4I_{15/2}$
75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$	$^6S_{5/2}$	100	Fm	$[Rn]7s^26d^05f^{12}$	$^3H_6$
76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$	$^5D_4$	101	Md	$[Rn]7s^26d^05f^{13}$	$^2F_{7/2}$
77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$	$^4F_{9/2}$	102	No	$[Rn]7s^26d^05f^{14}$	$^1S_0$
78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$	$^3D_3$	103	Lr	$[Rn]7s^26d^15f^{14}$	$^2D_{3/2}$
79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$	$^2S_{1/2}$	104	Rf	$[Rn]7s^26d^25f^{14}$	$^3F_2$

Les configurations électroniques données dans ce tableau tiennent compte de l'ordre de complétation des niveaux énergétiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La classification périodique des éléments

La relation entre la configuration électronique et les propriétés des éléments

Les quatre éléments qui distinguait Aristote, le feu, l'air, la terre et l'eau avaient chacun le caractère de propriétés fondamentales que manifeste la matière sous ses diverses formes. Les alchimistes faisaient correspondre à chacun de ces éléments et aux propriétés additionnelles qui le caractérisaient, un corps représentatif qui manifestait la qualité en question sous sa forme la plus pure: ainsi le soufre représentait le principe du feu et le mercure, le principe métallique.

R. Boyle (1627-1691), qui était très en avance sur son époque, donna les premières indications sur le concept moderne d'élément.

A. L. Lavoisier (1743-1794) donna une définition purement empirique de l'élément encore valable: *l'élément est une substance que l'on ne peut en aucune façon diviser* (exception les transmutations nucléaires).

Durant le XIX^{e} siècle, le nombre des éléments connus a considérablement augmenté. Il apparaît donc la nécessité d'une classification unitaire des éléments.

Ce fut J.W. Döbereiner, en 1817, un des premiers chercheurs qui rangea les éléments de propriétés analogues en groupes de trois, appelés *triades*, ainsi que la masse atomique de l'élément central est la moyenne arithmétique des masses des éléments extrêmes:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

B. de Chancourtois (1862) rangea les éléments, alors connus, en ordre croissant de leurs masses atomiques, sur une hélicoïde autour d'un cylindre, de telle sorte que certains éléments se situaient sur la même génératrice du cylindre.

R. Newlands (1863), ayant la base le même critère, a réussi de grouper les éléments en groupes, dits *octaves*, ainsi que le huitième élément répète les propriétés du premier. En voilà quelques unes:

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	Cr	Ti	Mn	Fe

La périodicité n'est pas respectée dans tout le système, beaucoup d'éléments étant situés ailleurs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L. Meyer (1864) soupçonné l'existence d'une régularité entre les masses atomiques et les propriétés des éléments. Il a construit six groupes d'éléments bien caractérisés:

-	-	-	-	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
-	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	-	-	-	-

C'est néanmoins à D.I. Mendeléieff (1869) plus qu'à ses précourseurs et qu'à ses contemporaines que l'on doit d'avoir rangé les éléments dans un **tableau périodique** si bien que l'on obtint une description complète de leur parenté mutuelle. Il a trouvé que *les propriétés des éléments varient périodiquement avec les masses atomiques*, ce qui constitue la première forme de *la lois de la périodicité.*

Rangés par les masses atomiques croissants, les éléments étaient divisés en colonnes horizontales (périodes) courtes et longues, de respectivement 8 et 18 éléments. De cette façon on trouvait que les éléments similaires étaient placés dans la même colonne verticale (groupe). Pour avoir une telle similitude il a modifié en quelques endroits l'ordre normal selon les masses atomiques: Co-Ni, (Te)-I et (Ar)-K.

La forme initiale du système de Mendeléieff contenait 17 colonnes et ressamblait à la forme longue du tableau de Werner. En 1871 il a réduit le nombre de colonnes à 8, en regroupant les éléments de longues périodes en deux rangées, chacune de 7 éléments et la 8^{e} colonne contenait trois groupes, chacun de trois éléments.

Après deux courtes périodes de 8 éléments, viennent de longues périodes, qui étaient incomplètes. Les éléments de la première moitié de chaque longue période (série principale) forment, dans chaque colonne, les sous-groupes A, les autres appartiennent aux sous-groupes B. Les premiers sont placés à gauche et les seconds à droite dans la colonne. Quelquefois, les sous-groupes dont les propriétés sont plus intimement liées à celles du groupe correspondant des périodes courtes, sont aussi appelés groupes principaux. Les autres forment des groupes subsidiaires. Cependant cette division est plus arbitraire dans la 3^{e} et surtout dans la 4^{e} colonne. Pour conserver la régularité du classement, les trois derniers éléments de chaque série principale qui sont très intimement liés les uns aux autres, sont placés ensemble dans une colonne particulière (groupe du fer, du palladium et du platine).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Finalement, il y eut une difficulté: on a dû placer dans la même case la totalité du groupe d'éléments appelés terres rares, du lanthane (Z=57) au lutécium (Z=71), qui présentent des propriétés chimiques presque identiques.

De même, il s'est trouvé forcé de laisser un certain nombre de places de son tableau, inoccupés. Il supposa, de façon correcte, que ces éléments n'étaient pas encore connus et qu'ils prendraient place dans ces trous. La prédiction précise des propriétés de ces éléments manquant, qu'il appela éka-bore, éka-aluminium et éka-silicium, fut brillamment confirmée par la découverte, peu de temps après, du scandium (Z = 21), gallium (Z = 31) et germanium (Z = 32). Les gaz rares, découverts par J. W. Rayleigh et W. Ramsay, peuvent aussi être facilement introduits dans le système. Les derniers éléments non radioactifs découverts, hafnium et rhénium, ne l'ont été que grâce à une prédiction précise à la fois de leurs propriétés et des minérais où l'on avait des chances de les trouver.

Après l'étude des spectres des rayons X, la forme initiale de la lois de la périodicité peut être reformulée, ainsi que *les propriétés des éléments sont fonctions périodiques de nombre atomique Z* (Moseley, 1913).

Les recherches continues ont prouvé la grande valeur de la classification périodique, entre autres choses, au sujet des phénomènes radioactifs. On a ainsi trouvé que tous les atomes d'un seul et même élément chimique n'étaient pas nécessairement identiques (isotopes).

Les derniers quatre éléments qui manquaient dans le tableau périodique ont été préparés artificiellemnt et l'on a trouvé qu'ils sont radioactifs. Il s'agit de technécium (Z=43), francium (Z=87), astate (Z=87) et prométhium (Z=61).

Les éléments dont le nombre atomique est plus élevé que celui de l'uranium ont été appelés transuraniens et on les a aussi obtenus artificiellement. Ce sont ceux compris entre Z= 93 et Z= 103. Les derniers six éléments (Z=104-109), récemment découverts, que l'on appelle ruthéfordium, Rf (Z=104), hahnium, Ha (Z=105), seaborgium, Sg (Z=106), N.Bohrium, Ns (Z=107), hassium, Hs(Z=108) et meitnerium, Mt (Z=109) ont une très courte vie.

L'explication de la périodicité des séries des éléments est l'un de grandes triomphes de la théorie quantique de la structure de l'atome.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On a déjà vu, que d'après Bohr, les électrons ne peuvent se mouvoir que sur un nombre discret d'orbites, caractérisées par trois nombres quantiques: n, l et m. Sur chaque orbite il y a place pour deux électrons ayant des spins opposés (principe de Pauli).

La mécanique ondulatoire a enfin fait lumière sur la signification essentielle des nombres quantiques formels de la théorie de Bohr qui sont logiquement nécessaires pour décrire les états stationnaires.

Le premier groupe ou couche K avec n=1 ne possède qu'une seule orbite, où l'on peut donc placer 2 électrons. Après l'hydrogène vient donc hélium qui finit cette période. Dans la couche suivante, L (n = 2, l = 0, m = 0 et l = 1, m = -1, 0 ,1) il y donc place pour 8 électrons qui donnent la configuration du néon (Z=10). Dans la couche immédiatement suivante, M(n=3), on obtient une configuration analogue pour l'atome du gaz rare suivant, l'argon (Z=18) par addition de 8 électrons; la couche M n'est cependant pas encore complète. Il y a encore place pour 10 électrons. Dans les éléments suivants, potassium et calcium, les électrons supplémentaires se placent sur la couche N et ce n'est qu'ensuite que la couche M se complète, à partir du scandium (Z=21) jusqu'à zinc (Z=30). Ensuite la couche N continue à se compléter à partir du gallium (Z=31). Ainsi, se sont seulement 18 cases après argon que l'on rencontre le gaz rare suivant, le krypton (Z=36). Tous ces éléments forment la première période longue. Ceci se répète pour la nouvelle longue période jusqu'au xénon (Z=54) qui a encore une configuration externe de 8 électrons placés maintenant dans la couche O.

Après deux éléments qui ont des électrons dans la couche P, on revient à la couche N en complétant la sous-couche 4f pour la série des lanthanides, en nombre de 14. On continue avec une nouvelle série de transition d où on complète la sous-couche 5d, puis on revient à la couche P sur les orbitales 6p. On a au total, après le xénon, 32 éléments qui forment la 5^{e} période qui finit par le radon (Z=86).

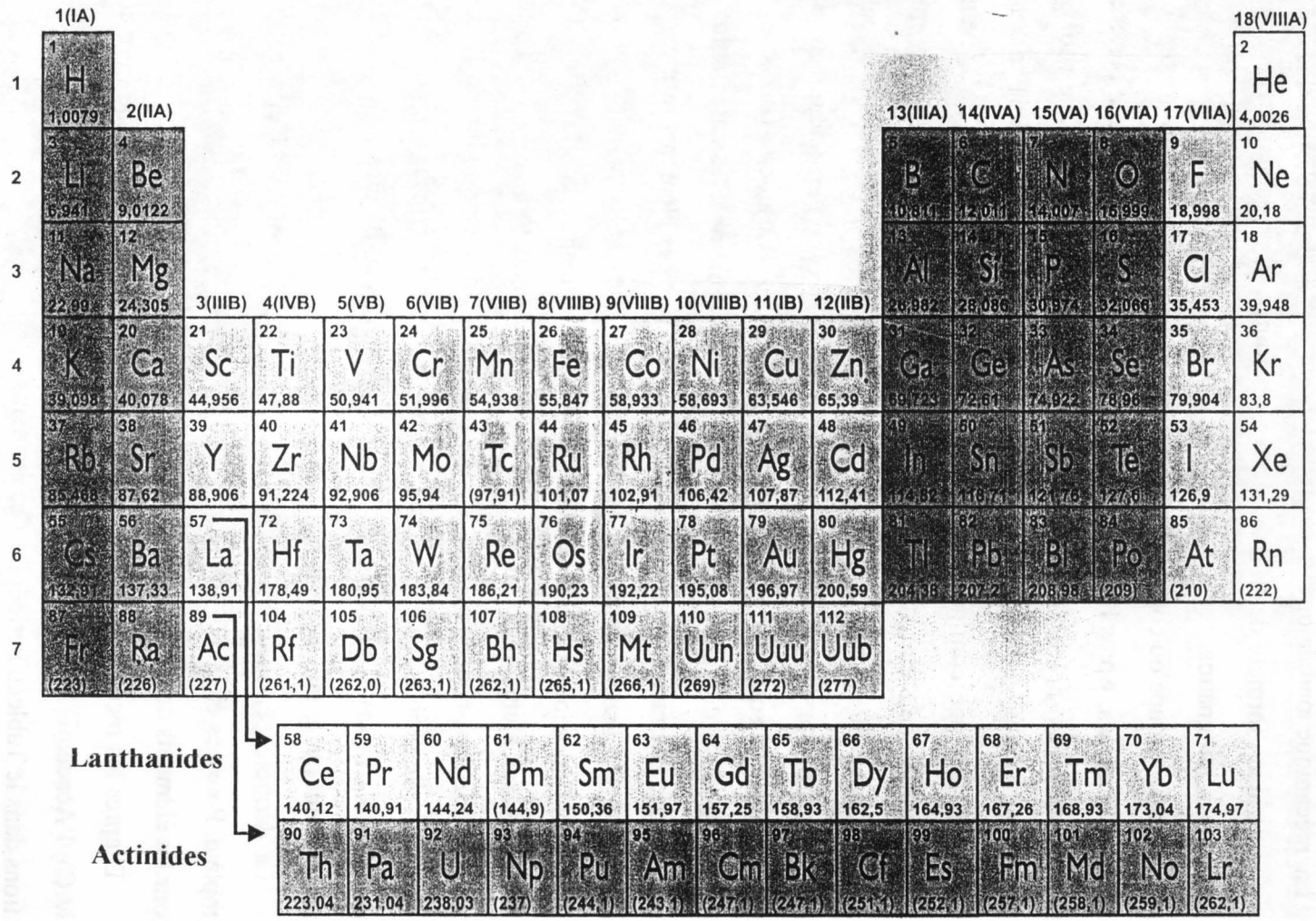
La dernière période du système est formée seulement de 23 éléments, étant donc incomplète. Pour ces éléments on complète les sous-couches 7s, 5f (la série des actinides) et 6d pour les éléments des nombres atomiques compris entre 103-109.

D'après les récommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), l'Académie Roumaine (Section Science Chimiques –1989) a adopté les nouvelles notations dans le Tableau Périodique des éléments.

Dans des buts scientifiques et didactiques on n'utilisera que la forme longue de la classification périodique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LE TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi, le tableau périodique des éléments contient 7 périodes et 18 groupes. Leur désignation sera faite par des chiffres arabes droites, de ghauche à droite, de 1 à 18. Les éléments du groupe de scandium seront: Sc,Y, Lu et Lr, tandis que les éléments La-Yb et Ac-No feront, par des considérations pratiques, partie du groupe 3, en formant les séries des lanthanides et des actinides, respectivement. En se basant sur leur configuration électronique et aussi sur leurs propriétés chimiques et physiques, les éléments de La jusqu'à Yb sont inclus entre Ba et Lu et ceux de l'Ac à No, entre Ra et Lr.

Les éléments disposés dans l'ordre croissant de la charge nucléiare font preuve d'une périodicité de la variation des propriétés caractéristiques et l'étude de ces propriétés a ouvert la voie à la solution de nombreux problèmes théoriques.

Les éléments d'un même groupe possèdent la même structure électronique externe. L'intérêt d'un tel regroupement réside dans le fait que de nombreuses propriétés des atomes ne dépendent que de leur configuration électronique externe.

À part de certaines propriétés non périodiques (numéro atomique, masse atomique, spectres de rayons X), d'autres, à savoir les rayons atomiques et ioniques, la valence, l'affinité électronique, le potentiel d'ionisation, l'électronégativité, le potentiel d'oxydo-réduction varient périodiquement.

Propriétés périodiques des éléments

Les rayons atomiques et ioniques. Dans la théorie de la structure des molécules, il est bien souvent commode de représenter les atomes et les ions comme des sphères rigides, possédant des rayons déterminés. *Le rayon de l'atome libre est considéré comme la distance du noyau jusqu'au point de densité électronique radiale maximale de l'orbitale atomique occupée.* On ne peut l'évaluer que par des calculs. En pratique on n'utilise pas cette grandeur puisque les atomes sont en général liés entre eux en formant des molécules, des réseaux métalliques ou des réseaux ioniques.

Ainsi on peut définir un rayon covalent (ou atomique), un rayon métallique et un rayon ionique. *Le rayon métallique est considéré comme la moitié de la distance entre deux atomes adjacents qui se trouvent dans un reseau métallique.* De même, on définit *le rayon covalent ou atomique comme la moitié de la distance entre deux atomes qui forment une molécule diatomique homonucléaire ou deux atomes adjacents dans un réseau atomique.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On voit donc qu'il est très important de déterminer, expérimentalement, les distances interatomiques ou interioniques (les longueurs des liaisons). Les méthodes utilisées sont:

- la spectroscopie en IR lointain et micro-ondes;
- la diffraction de rayons X;
- la diffraction des électrons.

Si on connaît la distance interatomique et le rayon covalent pour l'un des atomes, on peut déterminer le rayon covalent de l'autre atome par *la lois de l'additivité.* Les différences qui apparaissent entre les valeurs théoriques et celles expérimentales sont dues au caractère partiellement ionique de la liaison covalente.

Pour évaluer les rayons ioniques à partir des distances interioniques on utilise les méthodes de Landé (qu'on va la discuter au chapitre des cristaux) et de Pauling.

La dernière méthode, celle de Pauling, s'appuie sur les suppositions suivantes:

- les cations et les anions sont tangents les uns aux autres;
- pour une configuration de gaz rare, les rayons des ions isoélectroniques sont inversement proportionnels aux charges nucléaires effectives.

Ainsi, pour le Na^+ et F^- on a:

$Z^*(Na^+) = 11 - (7.0{,}35 + 2.0{,}85) = 6{,}85$

$Z^*(F^-) = 9 - (7.0{,}35 + 2.0{,}85) = 4{,}85$

Donc: $\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{4{,}85}{6{,}85} = 0{,}70$ (139)

La valeur expérimentale pour la distance interionique dans NaF est:

$$d = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2{,}31\,\text{Å} \qquad (140)$$

De ces deux relations on calcule: $r_{Na^+} = 0{,}95\,\text{Å}$ et $r_{F^-} = 1{,}36\,\text{Å}$.

Les rayons des ions polyvalents sont évalués d'après la relation de Pauling:

$$R_x = R_1 . V^{-\frac{2}{n'-1}} \qquad (141)$$

où: R_x = le rayon de l'ion de valence V; R_1 = le rayon de l'ion monovalent et n' = un facteur qui dépend de forces de répulsion entre les orbitales des ions des signes opposés.

Pour chaque configuration électronique de gaz rare n' prend une certaine valeur:

Configuration électronique	He	Ne	Ar	Kr	Xe
n'	5	7	9	10	12

Les facteurs qui influent les rayons atomiques et ioniques sont:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- la nature des atomes et des ions adjacents;
- l'ordre de liaison;
- le nombre de coordination;
- le type d'hybridation;
- l'état d'oxydation.

On a constaté que les rayons covalents ne changent pas pour un atome si l'ordre de liaison reste constant, tandis que les rayons ioniques se modifient en même temps avec l'état d'oxydation de l'ion. Par exemple, dans le cas du diamant, où il y a des liaisons simples, la distance interatomique est égale à 1,54Å, donc le rayon de l'atome de carbone est 0,77Å. Pour les liaisons doubles C=C, la distance diminue jusqu'à 1,33Å et pour la triple liaison 1,21Å.

Les rayons atomiques et ioniques diminuent dans les périodes de gauche à droite, à cause de l'augmentation de la charge nucléaire effective. Pour les éléments des groupes principaux cette diminution est importante (par exemple de 0,505Å de Li à F), tandis que dans les groupes secondaires elle est moins marquée (0,290Å de Sc à Ni et 0,090Å du premier au dernier lanthanide).

Dans les groupes, les rayons atomiques et ioniques augmentent de haut en bas, au fur et à mesure que le nombre de couches électroniques augmentent.

Pour les ions isoélectroniques, le rayon diminue avec l'augmentation de leur charge:

$$r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}} > r_{Al^{3+}}$$

Les rayons des cations sont plus petits, tandis que les rayons des anions sont plus grands que les rayons des atomes d'où ils proviennent.

En connaissant les valeurs des rayons atomiques et ioniques on peut déterminer les rapports critiques dans un réseau ionique (voir le chapitre des cristaux) et on peut apprécier le type de liaison chimique qu'un élément peut former. Ainsi, les éléments aux petits rayons atomiques tendent à former des composés prépondérants covalents (différence entre Be et Ba: r_{Be} = 0,889Å et r_{Ba} = 1,981Å).

Les ions aux rayons comparables peuvent se substituer réciproquement dans leurs réseaux cristallins (sont isomorphes). La ressemblance des éléments en diagonale est due surtout aux valeurs voisines de leurs rayons atomiques et ioniques.

Le potentiel d'ionisation. *C'est le potentiel correspondant à l'énergie qu'il faut dépenser pour arracher un électron d'un atome et de le transférer à une distance infiniment*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grande. Pour éliminer le premier électron on dépense moins d'énergie qu'il n'en faut pour arracher le deuxième, car ce dernier électron doit être enlever non plus d'une particule électriquement neutre, mais bien d'un ion positif; de plus pour le troisième, etc. Donc la valeur du potentiel d'ionisation augmente rapidement à mesure qu'augmente son ordre.

La variation du potentiel d'ionisation lorsqu'on progresse à travers les périodes fournit une image suggestive de l'accroissement et de la diminution de la force de liaison de l'électron avec les noyaux. On observe donc, qu'au fur et à mesure qu'on se déplace de gauche à droite, l'énergie d'ionisation augmente dans l'ensemble (à quelques "anomalies" près), puis diminue brusquement lors du passage à la période suivante.

La figure 29 montre que ces variations obéissent à une loi de périodicité très nette en fonction de numéro atomique.

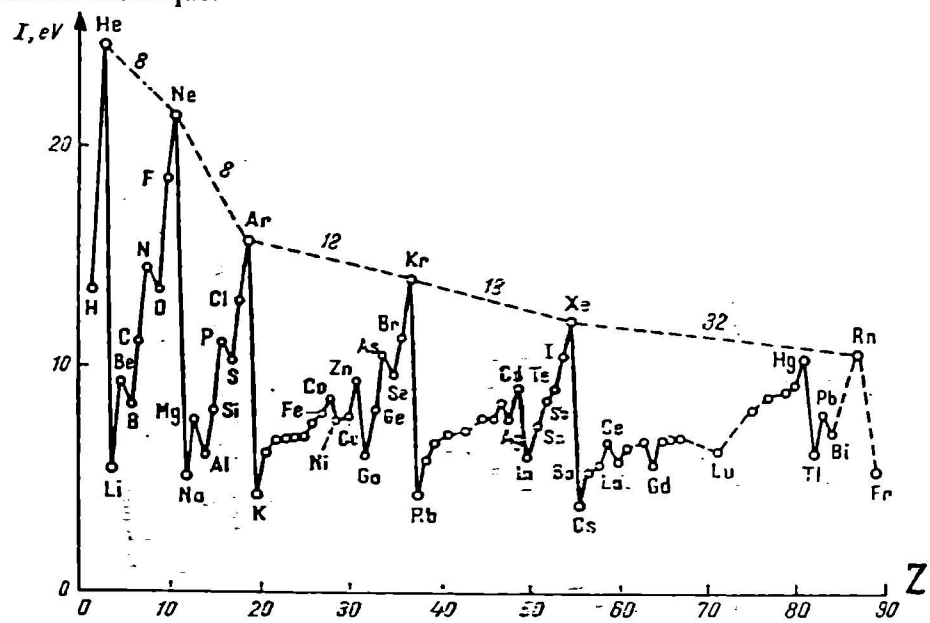


Figure 29. Variation de l'énergie de première ionisation en fonction de numéro atomique

On constate donc que l'énergie d'ionisation est inversement proportionnelle au rayon atomique. Les dites anomalies se réfèrent au fait que les atomes ayant des configurations stables ont des énergies d'ionisation plus grandes : $E_i(Be) > E_i(B)$; $E_i(N) > E_i(O)$.

L'énergie d'ionisation peut être calculée en utilisant Z* et n*:

$$E_1 = E_{X^+} - E_X \qquad E_2 = E_{X^{2+}} - E_{X^+}$$

$$E = -Rch\frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \tag{142}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La règle générale, pour l'ionisation, est que les électrons partent dans l'ordre décroissant de leur énergie, c'est-à-dire dans l'ordre croissant des énergies d'ionisation correspondantes. Pour les éléments du bloc *s*, ce sont les électrons *s* de la couche externe qui partent au premier. Pour les éléments du bloc *p*, ce sont les électrons *p* de cette même couche qui s'enlèvent. Pour les éléments du bloc *d*, les électrons *ns* partent en premier, bien qu'ils soient "arrivés" avant les électrons *(n-1)d*. Il est possible après de partir aussi des électrons *d* si l'ion possède plusieures valences.

Dans le tableau 4 on donne les valeurs des énergies d'ionisation pour les éléments de la deuxième période.

Tableau 4. Énergies d'ionisation successives des éléments (en eV)

Type d'ionisation	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$A \rightarrow A^{+}$	5,39	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
$A^{+} \rightarrow A^{2+}$	75,64	18,21	25,15	24,38	29,60	35,11	34,97	40,96
$A^{2+} \rightarrow A^{3+}$	122,45	153,49	37,93	47,89	47,45	54,93	62,71	63,45
$A^{3+} \rightarrow A^{4+}$		217,71	259,37	64,49	77,47	77,41	87,14	97,11
$A^{4+} \rightarrow A^{5+}$			340,24	392,07	97,89	113,89	114,24	126,21
$A^{5+} \rightarrow A^{6+}$				489,98	552,05	138,11	157,16	157,93
$A^{6+} \rightarrow A^{7+}$					667,02	739,31	185,18	207,26
$A^{7+} \rightarrow A^{8+}$						871,38	953,88	239,09
$A^{8+} \rightarrow A^{9+}$							1103,8	1195,8
$A^{9+} \rightarrow A^{10+}$								1362,1

L'affinité électronique . Au lieu de perdre des électrons, les atomes peuvent aussi en gagner. Ils se transforment alors en ions négatifs, ou anions. Un électron ajouté à un atome vient se placer sur le plus bas des niveaux d'énergie où se trouve une place libre. Son énergie diminue donc, puisqu'il passe du niveau $n=\infty$ à un niveau plus bas dans l'échelle des énergies. En conséquence, la formation d'un ion correspond, en général, à la libération d'une certaine quantité d'énergie, égale au travail effectué par la force d'attraction exercée sur cet électron par le noyau.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En général, les atomes dont la valeur de l'affinité électronique est négative et grande en valeur absolue, sont considérés électronégatifs. Pour ces atomes, la capture d'un électron avec formation de l'ion X^- est un processus exotherme. La capture du deuxième électron est un processus endotherme. C'est pourquoi les ions divalents monoatomiques sont stables seulement dans des réseaux cristallins. Dans ce cas, l'énergie réticulaire compense l'énergie nécessaire à la formation de ces ions.

Les données quantitatives sur la valeur de l'affinité électronique sont moins nombreuses et moins précises que celles pour l'énergie d'ionisation. Mais elle varie, selon les lignes et les colonnes du tableau périodique, approximativement dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

L'affinité électronique peut être évaluée par voie indirecte (cycle de Haber-Born).

Dans le tableau 5 on a rassemblé les valeurs absolues des affinités électroniques d'un certain nombre d'éléments.

Tableau 5. Affinités électroniques (en eV) correspondant à la réaction $X + e = X^-$

Élément	Affinité électronique	Élément	Affinité électronique
Fluor	3,62	Phosphore	0,8
Oxygène	1,48	Silicium	1,90
Azote	0,2	Aluminium	0,4
Carbone	1,13	Sodium	0,74
Bore	0,3	Brome	3,54
Lithium	0,54	Iode	3,24
Hydrogène	0,7	Béryllium	0
Chlore	3,82	Magnésium	0
Soufre	2,07	Gas inertes	0

Il ressort que ce sont les éléments légers de la première période qui ont les plus faibles affinités électroniques; on pourrait supposer que cette faible affinité électronique serait due aux petits rayons atomiques de ces éléments déterminant une forte densité de charges négatives à la périphérie de ces atomes, ce qui doit réduire la stabilité d'un ion négatif. On remarquera d'autre part que le chlore a une plus grande affinité électronique que le fluor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans les atomes de fluor, les électrons $2p^6$ sont répartis dans un volume plus petit et de ce fait les forces répulsives s'y manifestent plus intensément. Cependant, la dissociation d'une molécule de chlore en atomes consomme plus d'énergie que celle d'une molécule de fluor, parce que dans la molécule de chlore on trouvent des liaisons supplémentaires assurées par les électrons p et d. C'est la raison pour laquelle le fluor se comporte comme un oxydant plus puissant que le chlore.

À la formation des ions (soit cation, soit anion) il est utile de tenir compte des règles de Fayans.Un atome forme des ions d'autant plus facile que:

- la configuration électronique de l'ion formé est plus stable;
- la charge électrique de l'ion est plus petite;
- l'atome de départ a un volume petit (pour l'anion) ou grand (pour le cation).

L'électronégativité. C'est Linus Pauling qui a été le premier à définir l'électronégativité et à suggérer des méthodes pour la mesurer. D'après Pauling, *l'électronégativité représente la capacité que possède un atome d'une molécule à attirer à lui les électrons.* Cette définition montre à l'évidence que l'électronégativité n'est pas une propriété de l'atome isolé (bien qu'on puisse la relier aux propriétés de celui-ci), mais plutôt une propriété de l'atome qui, dans une molécule, est soumis à l'influence de son environnement et des atomes qui l'entourent. Il faut aussi remarquer que "la capacité à attirer" est simplement une autre façon de décrire "la répugnance à perdre" des électrons au profit d'un élément plus électronégatif.

Pauling a fondé son échelle des électronégativités sur des données thermodynamiques.

On admet que lorsque les atomes A et B possèdent le même pouvoir d'attirer des électrons, l'énergie de liaison A-B est égale à la moyenne arithmétique des énergies de liaison A-A et B-B:

$$E_{A-B} = \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \qquad (143)$$

Dans le cas où les électronégativités des atomes A et B sont différentes, la différence entre l'énergie de liaison A-B (déduite des données expérimentales) et la moyenne arithmétique des énergies de liaison A-A et B-B peut être représentée sous forme du carré de la différence de deux nombres X_A et X_B:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta_{AB} = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) = (X_A - X_B)^2 \qquad (144)$$

les nombres X_A et X_B sont précisément les électronégativités des atomes A et B. Cette différence Δ, qu'on appelle énergie ionique de résonance et qui est négative, représente à la fois la mesure dans laquelle la molécule réelle, dans son état fondamental, est plus stable que n'importe quelle autre structure limite. Le coefficient d'électronégativité d'un élément peut être calculer d'après la relation: $|X_A - X_B| = 0{,}208\sqrt{|\Delta|}$ (Δ en eV) (145)

ou $|X_A - X_B| = 10^{-2}\sqrt{|\Delta|}$ (Δ en kJ) (146)

Il a été convenu de choisir une valeur arbitraire de X pour un des éléments; par exemple, on pose X_H égal à 2,1. Partant de cette valeur de l'électronégativité de l'hydrogène, on trouve pour le fluor une électronégativité de 4,0, pour le chlore 3,0, pour le phosphore 2,1, etc. En gros, cela devrait signifier que le fluor, par exemple, possède une tendance d'attirer vers lui des électrons deux fois plus forte que l'hydrogène.

Dans le tableau 6 on donne les valeurs des électronégativité de quelques éléments.

Tableau 6. Électronégativités des éléments de premières périodes

Élément	X	Élément	X
H	2,1		
Li	1,0	Na	0,9
Be	1,6	Mg	1,3
B	2,0	Al	1,6
C	2,5	Si	1,9
N	3,0	P	2,2
O	3,4	S	2,6
F	4,0	Cl	3,0

En 1934, R.Mulliken proposa d'exprimer l'électronégativité en fonction de potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique des atomes dans la molécule, et de traduire l'électronégativité par la somme ou la demi-somme de ces grandeurs [I + A] ou [I + A]/2.
La nouveauté importante que présente la définition de Mulliken est que la somme dépend de l'état de valence déterminé de l'atome au lieu de se rappporter à l'atome normal. Les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

estimations de Mulliken sont plus précises, mais les valeurs fournies sont cependant des constantes caractéristiques des atomes considérés, tandis que l'électronégativité doit dépendre de l'état de valence de l'atome et de la nature des liaisons que l'atome forme avec ses voisins, c'est-à-dire de la nature de la molécule. En exprimant I et A en eV, le coefficient de transformation de l'échelle de Mulliken en celle de Pauling, est 1/3,15, ce qui donne pour l'électronégativité la valeur:

$$X = \frac{I + A}{6,3} \qquad (147)$$

Cette échelle n'est pas pourtant couramment utilisée à cause de la difficulté d'obtenir les valeurs de l'affinité électronique.

À la suite de Pauling et de Mulliken, d'autres auteurs proposèrent différents procédés pour caractériser le pouvoir que possède un atome d'attirer vers lui des électrons. Allread et Rochow proposèrent notamment de caractériser l'électronégativité par la valeur de la force d'attraction électrostatique entre l'atome et un électron situé à une distance du noyau égale au rayon covalent (électronégativité absolue). Ce calcul fait intervenir la charge nucléaire effective, calculée d'après les règles de Slater, et tient donc compte de l'effet de blindage.
Pour établir une relation entre la force d'attraction électrostatique et les valeurs de l'électronégativité selon Pauling, on porte ces paires de valeurs sur un diagramme; on obtient ainsi une droite, ce qui permet de trouver la relation entre l'électronégativité selon Pauling (X), le rayon covalent, r (en Å) et la charge effective du noyau:

$$X = 0,359\frac{Z^*}{r^2} + 0,744 \qquad (148)$$

L'électronégativité des éléments croît lorsqu'on progresse dans une période de la gauche vers la droite, c'est-à-dire des éléments métalliques vers les métalloïdes; c'est le fluor qui possède la plus grande électronégativité et le césium, la plus faible. Pour les éléments de type sp, l'électronégativité diminue en chaque groupe, au fur et à mesure que le nombre atomique et la masse de l'atome croissent. Pour les éléments de transition, on constate que le premier élément possède une électronégativité accrue; pour les éléments suivants, elle diminue, puis se remet à croître à mesure que la masse atomique augmente.

En connaissant les valeurs de l'électronégativité, on peut avoir des informations sur:

- la polarité d'une liaison: $i = 16|X_A - X_B| + 3,5|X_A - X_B|^2$ (149)

-l'énergie d'une liaison A-B, quand on connaît les énergies des liaisons A-A et B-B:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{AB} = 0{,}5(E_{AA} + E_{BB}) + 23{,}06(X_A - X_B)^2 \qquad (150)$$

- la longueur d'une liaison, en connaissant les rayons covalents:

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09|X_A - X_B| \qquad (151)$$

On peut faire aussi des appréciations sur le type de la liaison qui s'établit entre deux atomes:

- si les électronégativités sont grandes et identiques, il y a une liaison covalente non-polaire;
- si les électronégativités sont grandes et différentes, il y a une liaison covalente polaire;
- si la différence entre les électronégativités est plus grande que 1,7, il se forme une liaison ionique;
- si les électronégativités sont petites et identiques la liaison sera métallique.

On a convenu de considérer comme métaux les éléments ayant les électronégativités comprises entre 0,7 et 2 et comme non-métaux ceux ayant les électronégativités comprises entre 2 et 4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2. STRUCTURE DU NOYAU ATOMIQUE

La radioactivité naturelle

La découverte des phénomènes radioactifs date de 1896, époque à laquelle Henri Becquerel découvrit la sensibilité des plaques photographiques aux radiations émises par les dérivés de l'uranium et montra qu'elle était la conséquence d'une propriété atomique de cet élément. Un effet plus intense encore fut observé lors d'une expérience portant sur un minérai uranifère. En 1898, Schmidt découvrit la radioactivité des sels de *thorium*. Au cours de cette même année, P. Curie et Maria Sklodovska Curie s'attaquèrent à l'étude de cet étrange phénomène en expérimentant la pechblende de Saint-Joachimsthal. Séparant petit à petit les substances radioactives des impuretés auxquelles elles étaient mêlées, les chercheurs constataient que l'intensité des radiations émises devenait d'autant plus forte que la purification devenait plus poussée. En juillet 1898, ils firent savoir qu'ils avaient découvert un nouvel élément radioactif. C'était le *polonium*, nommé ainsi en honneur de la Pologne, patrie de Maria Sklodovska. En décembre de la même année ils découvrirent un nouvel élément radioactif, bâptisé *radium*. Les recherches de Maria Sklodovska Curie et de ses élèves permirent par la suite d'isoler deux autres éléments encore, également radioactifs, *l'actinium* et *le protactinium*.

Actuellement, la liste des éléments naturels reconnus spontanément instables comprend 60 termes dérivés de l'uranium et du thorium sur les 331 nucléides naturels connus. Ce sont certains isotopes des 83 premiers éléments sauf le technétium ($Z = 43$) et le prométhium ($Z = 61$) qui ne sont pas présents dans la nature et tous les isotopes des éléments suivants (de $Z = 84$ à $Z = 92$).

La radioactivité naturelle représente donc la propriété de quelques noyaux de se désintégrer spontanément par émission de radiations. Parce que l'émission radioactive est indépendante de température, de pression et de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément, on conçoit qu'il s'agit d'une propriété du noyau atomique. L'émission de ce rayonnement résulte, en effet, de la transmutation de l'élément initial en un autre, par suite de la modification spontannée dans la composition du noyau.

Qu'il s'agisse d'éléments radioactifs naturels ou artificiels, l'état spécial de ces corps se manifeste par des propriétés particulières comme: le noircissement d'une plaque

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

photographique, l'ionisation des gaz, effets thermiques parfaitement mesurables au calorimètre.

L'étude du rayonnement émis par ces éléments montra que celui-ci n'est pas homogène et est constitué d'une radiation électromagnétique de faible longueur d'onde, dénommé rayons γ, et de flux de particules α et β.

Caractéristiques des radiations α, β et γ

Rayons α. Ils sont constitués de particules électropositives possédant une masse quatre fois supérieure à celle de l'atome d'hydrogène. La charge d'une particule α a une valeur qui est double à celle de l'électron. Une des propriétés les plus remarquables des particules α est leur aptitude de se transformer en atomes d'hélium par la capture de deux électrons. On peut donc en déduire que les particules α sont des noyaux des atomes d'hélium. Les particules α se meuvent à une vitesse de 2.10^4Km/s et ionisent fortement l'air. Lorsque les particules entrent en collision avec des molécules d'oxygène ou d'azote, elles en font jaillir des électrons, de sorte que leur parcours se prolonge par une "queue" des molécules chargées – ions gazeux. Une seule particule α arrivent à produire le long de sa trajectoire près de 200000 paires d'ions gazeux et de ce fait elle perd rapidement son énergie et se trouve stoppée, après avoir parcouru dans l'air un trajet de l'ordre de 7 à 20 cm. Même une feuille de papier arrive à stopper les particules α. Ce sont les particules α qui emportent la majeure partie de l'énergie dégagée dans les désentégrations radioactives (leur énergie varie de 2 à 8 MeV).

Rayons β. Ce sont des électrons en mouvement, issus du noyau à la suite de la transformation d'un neutron (${}_0^1n$) en un proton (${}_1^1p$) selon le bilan: ${}_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e$. Lorsque le noyau comporte en surnombre des protons, il éjecte des positons(${}_{+1}^0e$). Leur vitesse est élevée, beaucoup plus grande que la vitesse habituelle des électrons dans un rayonnement cathodique (de 0 à 99% de la vitesse de la lumière). Ce comportement non-quantique peut être expliqué en considérant qu'à la fois avec les électrons sont émises aussi d'autres particules, les neutrinos (ν), qui prélèvent une partie de l'énergie des particules β, ainsi que: $E_\beta + E_\nu = const$. La désintégration β se traduit par trois processus: éjection d'un électron, éjection d'un positon et capture K, ce dernier processus consistant en ce que le noyau gagne un électron de la couche K.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Plus pénétrants que les rayons α, les rayons β peuvent traverser, par exemple, une plaque d'aluminium de 2 à 3 mm d'épaisseur.

Rayons γ. Les noyaux sont souvent obtenus dans un état excité, par suite d'un processus radioactif primaire, impliquant une désintégration α ou β. Ces "isomères" peuvent alors se désintégrer vers l'état fondamental ou un autre état excité, avec émission de photons ou de rayonnement γ de haute énergie. L'émission γ est d'ordinaire un phénomène très rapide, dont les demi-vies sont de l'ordre de 10^{-10}s. De nature non-matérielle, analogues au point de vue propriétés à la lumière et aux rayons X, mais d'une longueur d'onde beaucoup plus faible (10^{-12}-10^{-14}m), les rayons γ possèdent une très grande énergie (0,01 à 10 MeV) et un grand pouvoir pénétrant. Ils sont arrêtés seulement par de grandes épaisseurs de béton ou de plomb.

Détecteurs des rayonnements

Les appareils indiquant le passage d'une particule ou d'un flux de particules sont appelés *détecteurs.* La propriété des particules α, β et γ qui est utilisée pour les mettre en évidence est *l'ionisation des gaz.* Les particules α et β produisent l'ionisation directe des gaz, tandis que les rayons γ produisent une ionisation indirecte (par l'effet photo-électrique, effet Compton ou la formation d'une paire électron-positon).

Voilà quelques types de détecteurs:

1.Plaque avec émuls ion photographique nucléaire. Les radiations émises par les éléments radioactifs produisent la décomposition du bromure d'argent, en formant des grains d'argent. Ainsi, la plaque photographique est impréssionnée sur la trajectoire de la particule qui y laisse sa "trace".

Les techniques utilisées dans les plaques pour l'identification des particules sont diverses; elles permettent essentiellement de déterminer des quantités liées à la vitesse et à la masse de la particule, par exemple, la mesure du parcours effectué par une particule jusqu'à son arrêt dans l'émulsion, la mesure d'ionisation réalisée par le comptage du nombre de grains impressionnés sur la trace par cm, la mesure de diffusion réalisée en observant les petites déviations subies par la trajectoire dans l'émulsion.

2.Scintillateurs (Compteurs à scintillations). Les scintillateurs sont des substances dans lesquelles le passage d'une particule chargée électriquement provoque l'émission de lumière. Ces substances sont utilisées pour la détection des particules généralement en association avec

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

les photomultiplicateurs, dont le rôle est d'amplifier le signal électrique provoqué par un rayonnement lumineux.

3.Compteur de Geiger-Müller (ou Compteur proportionnel). Ce détecteur est formé d'une enceinte en verre, remplie d'un gaz et contenant une cathode cylindrique sur l'axe de laquelle est disposée l'anode filiforme. La particule chargée qui traverse le compteur y provoque le phénomène d'ionisation. Les électrons et les ions chargés positivement sont respectivement attirés vers l'anode et vers la cathode, entre lesquelles est établie une tension électrique. Si la tension est assez élevée, les électrons sont accélérés par cette tension et provoquent eux-mêmes une ionisation secondaire. Dans un certain domaine de tension, le nombre des ions ainsi créés est proportionnel au nombre d'ions libérés par la particule initiale. L'impulsion électrique est elle-même proportionnelle à l'ionisation provoquée par la particule; le compteur est appelé dans ce cas *compteur proportionnel.*

Si la tension électrique est encore plus élevée , le nombre d'ions crées croît encore à cause de deux phénomènes:

-les ions, en se recombinant aux électrons, émettent des photons qui, à leur tour, sont capables d'ioniser le gaz et d'arracher aussi des électrons à la cathode par effet photo-électrique;

-les ions eux-mêmes, accélérés par le champ électrique sont capables, en atteignant la cathode, d'arracher d'autres ions. Ce phénomène multiplicatif est limité par les charges électriques créées qui annulent le champ électrique produit par les électrodes. Le courant électrique ne dépend pas dans ce cas de la particule initiale, mais seulement des caractéristiques de l'appareil. Celui-ci est appelé *compteur de Geiger-Müller.*

4.Compteur à étincelles. C'est un appareil de détection constitué d'électrodes soumises à une tension électrique. Le passage d'une particule provoque dans le gaz le phénomène d'ionisation. Le phénomène de décharge électrique freiné dans le compteur Geiger est au contraire poussé jusqu'à l'éclatement d'une étincelle dans ce compteur, d'où son nom.

5.Chambre de Wilson. Cet appareil est constitué d'un récipient cylindrique à l'intérieur duquel on peut réaliser à un instant donné une atmosphère de vapeur d'eau sursaturée. On remplit la chambre de vapeur d'eau à une pression de saturation, puis on produit une détente brusque: la température de la vapeur d'eau s'abaisse alors et la vapeur devient sursaturée. Lorsque les particules α ou les électrons traversent un volume de vapeur

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'eau sursaturée il se produit une ionisation des molécules d'eau ou des molécules de gaz présentes dans la chambre. Les ions gazeux jouent le rôle de centres de condensation sur lesquels se forment de minuscules gouttelettes d'eau. Une particule chargée laisse derrière soi un sillage brumeux qui peut être facilement photographié.

Dans certains laboratoires on utilise couramment des *chambres à bulles* qui sont remplies d'un liquide surchauffé à travers lequel on laisse passer les particules. Celles-ci provoquent une ionisation des molécules qui donne lieu à une rapide mise à l'ébullition des liquides avec formation de bulles de vapeur tout le long de trajectoires des particules.

Lois d'évolution d'une substance radioactive

En 1913, Fajans et Soddy ont établi les lois du déplacement radioactif:

-Un élément radioactif de numéro Z et de masse A qui se désintègre avec émission de rayons α engendre un élément qui a rétrogradé de deux places dans la classification périodique; la masse atomique de nouvel élément est inférieure de quatre unités à celle de l'élément générateur.

$$ {}^{A}_{Z}X = {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He \qquad (152) $$

-Un élément radioactif qui se désintègre avec émission de rayons β négatifs engendre un élément qui a avancé d'une place dans la classification périodique. La masse atomique est égale à celle de l'élément générateur.

$$ {}^{A}_{Z}X = {}^{A}_{Z+1}Y + {}^{0}_{-1}e \qquad (153) $$

Ce processus a été expliqué par la transformation suivante: $({}^{1}_{0}n) \rightarrow ({}^{1}_{1}p) + {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\upsilon$

($ {}^{0}_{0}\upsilon $ est dénommé *neutrino*).

-Un élément radioactif qui se désintègre avec émission β positive (émission de positons) se transforme dans un élément qui a rétrogradé d'une place dans la classification périodique. La masse atomique reste constante:

$$ {}^{A}_{Z}X = {}^{A}_{Z-1}Y + {}^{0}_{+1}e \qquad (154) $$

L'émission des positons est due à la transformation d'un proton en neutron et positon: $ {}^{1}_{1}p = {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e + {}^{0}_{0}\upsilon $. Elle est équivalente aussi à une capture K, pouvant être détectée par le spectre de rayons X.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cinétique d'évolution d'une substance radioactive

La stabilité des différents éléments radioactifs varie dans de très larges limites. Certains éléments radioactifs se désintègrent si lentement qu'on n'arrive qu'à grand-peine à mettre en évidence leur désintégration; d'autres, par contre, se désintègrent si rapidement que quelques fractions de seconde suffisent pour qu'il n'en reste nulle trace.

Chaque élément radioactif possède, en effet, une vitesse de désintégration qui lui est propre et indépendante de la température, pression et de la combinaison dans laquelle l'élément est engagé.

La désintégration d'un corps radioactif obéit à une loi de vitesse identique à celle réagissant une réaction chimique du I-er ordre: *le nombre d'atomes radioactifs qui se désintègrent par seconde (dN/dt) est directement proportionnel au nombre d'atomes présents (N) au temps t* :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (155)$$

En séparant les variables et en intégrant : $\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{0}^{t} dt$, on obtient:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \qquad (156)$$

N_0 étant le nombre d'atomes de l'élément radioactif à l'instant initial; N, le nombre d'atomes au temps t; λ, la constante radioactive. Cette constante représente la probabilité de désintegration d'un atome donné par unité de temps; son inverse, $1/\lambda$, est appelée *vie moyenne* d'un atome. Plus la constante radioactive est grande, plus la vie moyenne de l'atome est petite.

Période ou durée de demi-vie. Habituellement, on préfère caractériser les éléments radioactifs par leur période $t_{1/2}$ qui représente le temps nécessaire pour que la moitié de la masse subisse la désintégration.

$$N = N_0 e^{-\lambda t}; \; N = N_0/2 \; ; \; \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \; ; \; \lambda t_{1/2} = \ln 2 = 0{,}693$$

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (157)$$

En voilà quelques exemples: $^{238}_{92}U$ $t_{1/2} = 4{,}56.10^9$ ans

$^{226}_{88}Ra$ $t_{1/2} = 1590$ ans

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$^{222}_{86}Rn$ $t_{1/2} = 3,85$ jours

$^{212}_{84}ThC'$ $t_{1/2} = 3.10^{-7}$ sec.

Familles radioactives

Une famille radioactive est une série dans laquelle chaque membre, en se désintégrant, donne le membre suivant, jusqu'à ce qu'un noyau stable se produit. Le premier membre d'une famille est appelé le parent, les suivants, les déscendents et le dernier, produit final.
La désintégration de chacun des membres est caractérisée par le changement de la nature du noyau de l'atome.

Comme dans une désintégration α le nombre de masse diminue de quatre unités, tandis que dans une désintégration β et dans une émission γ le nombre de masse reste inchangé, on peut voir qu'un parent d'une famille radioactive ne peut donner naissance qu'à des noyaux dont le nombre de masse est différent du sien d'un multiple entier de quatre unités.

On conçoit qu'il puisse exister quatre familles radioactives: celle dont le nombre de masse est un multiple entier de 4, et les autres dont les nombres de masse sont multiples entiers de (4n+1), (4n+2) et (4n+3).

Les familles radioactives ont toutes pour parent un noyau faiblement radioactif et débouchent sur la formation des noyaux stables de plomb et de bismuth:

Famille	Parent	Produit final
4n	$^{232}_{90}Th$	$^{208}_{82}Pb$
4n+1	$^{237}_{93}Np$	$^{209}_{83}Bi$
4n+2	$^{238}_{92}U$	$^{206}_{82}Pb$
4n+3	$^{235}_{89}Ac$	$^{207}_{82}Pb$

La famille (4n+1) n'existe pas dans la nature, car ses composants sont complètement désintégrés, mais on peut les produire artificiellement à partir du neptunium.

On va donner, comme titre d'exemple, toutes les transformations produites dans la famille de l'uranium:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

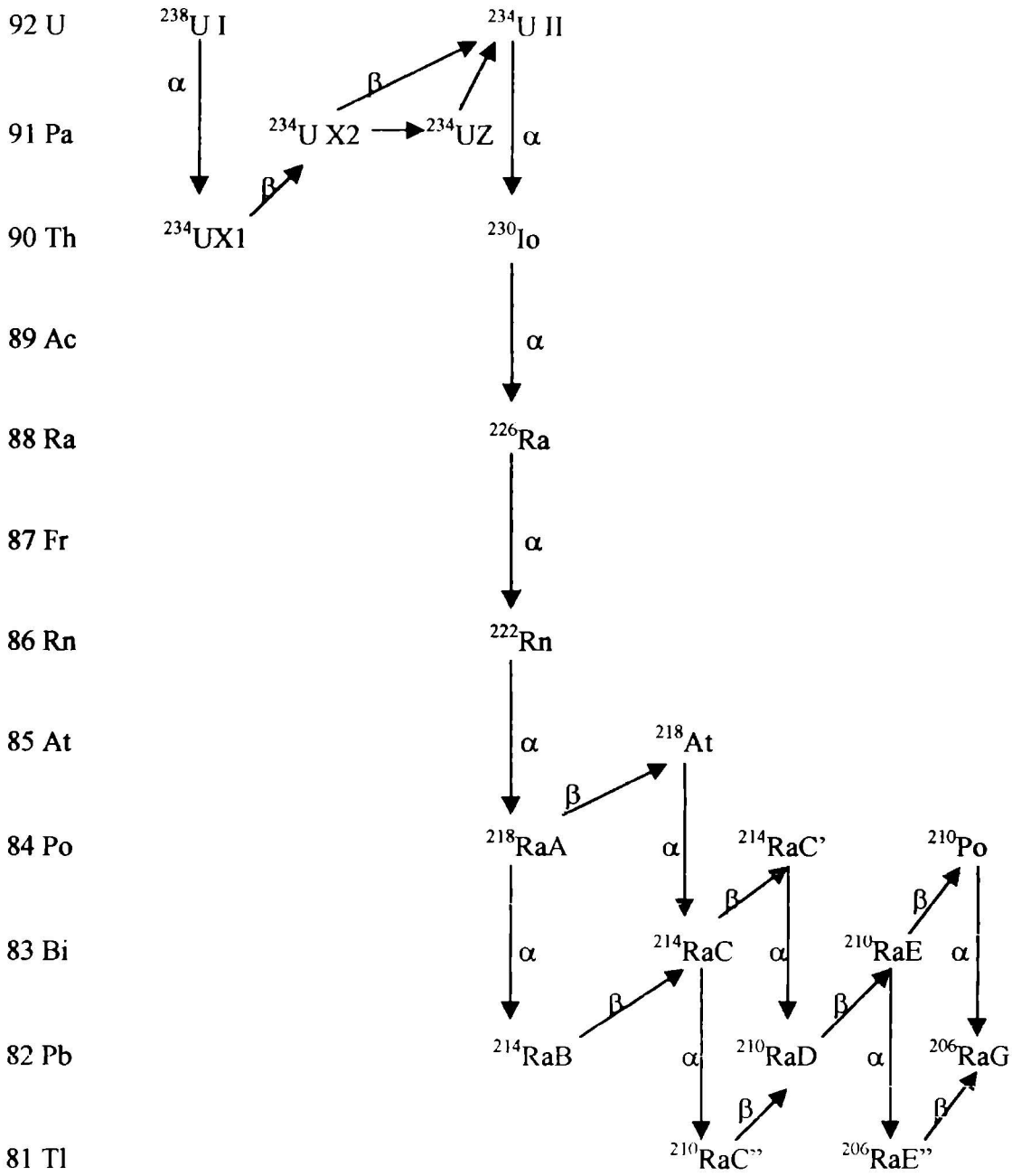


Figure 30. La famille radioactive de l'uranium

Il existe aussi des nucléides radioactifs naturels légers qui n'appartiennent pas à une famille, par exemple: ${}^{14}_{6}C$, ${}^{24}_{11}Na$, ${}^{54}_{24}Cr$, ${}^{40}_{19}K$, ${}^{124}_{50}Sn$, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Équilibre radioactif

Les phénomènes de radioactivité n'étant connus que depuis le début du siècle, on peut se demander comment on a pu déterminer les périodes très longues?

On peut quand même, de proche en proche, déterminer la période $t_{1/2}$ d'un élément à condition:

- de connaître au moins les caractéristiques radioactives $t_{1/2}$ ou λ d'un membre de la famille que l'on étudie;

- de savoir déterminer exactement le rapport de la masse de l'élément dont on veut déterminer les caractéristiques cinétiques avec la masse de l'un de ceux qui l'entourent et dont les constantes sont connues.

Considérons, en effet, un élément radioactif A qui se désintègre en B, lui même radioactif. Supposons connues les lois d'évolution de la substance radioactive A (λ_A, $t_{1/2}$). En permanence, une certaine quantité de A se décompose pour donner B, et B, au fur et à mesure de sa fabrication à partir de A, se décompose pour donner C, et ainsi de suite. Pendant le temps dt, l'accroissement dN_B du nombre d'atomes de B est la différence entre ceux produits de A par désintégration et ceux de B qui ont disparu par suite de leur évolution propre pour donner C:

$$dN_B = \lambda_A N_A dt - \lambda_B N_B dt \quad \text{ou} \quad \frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B$$

C'est une équation différentielle du I^{er} ordre dans laquelle λ_B et N_B sont inconnus, mais on sait que: $N_A = N_0 e^{-\lambda t}$, où N_0 est aussi inconnu. Pour intégrer:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_0 e^{-\lambda t} - \lambda_B N_B = 0; \qquad \frac{dN_C}{dt} = \lambda_B N_B - \lambda_C N_C = 0 \quad \text{d'où:}$$

$\lambda_A N_A = \lambda_B N_B = \lambda_C N_C$ ou bien:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{\lambda_B}{\lambda_A} = \frac{t_{1/2}(A)}{t_{1/2}(B)} \qquad (158)$$

Donc, *à l'équilibre les proportions relatives de A et de B en présence deviennent indépendantes du temps.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intensité et mesure de la radioactivité

Chaque désintégration comporte l'émission d'une particule α, β ou γ. L'intensité du rayonnement radioactif dépend donc de la fréquence des désintégrations, ou encore du nombre de désintégrations se produisant dans un intervalle de temps donné. Le comptage des particules émises donne une mesure de l'activité de la source radioactive. Cette activité se mesure soit en curies, soit en becquerels.

Un *curie* représente l'activité d'un gramme de radium et correspond à $3,7.10^{10}$ désintégrations par seconde, tandis qu'un *becquerel* correspond à une désintégration par seconde. Donc: $1Ci = 3,7.10^{10}Bq$.

En pratique, on utilise souvent des sous-multiples du curie – millicurie ($10^{-3}Ci$) et microcurie ($10^{-6}Ci$).

Une activité exprimée en Ci ou en Bq donne une mesure de l'intensité des rayonnements émis par un échantillon de matière. Mais la même activité peut être obtenue avec une faible quantité d'un nucléide se désintégrant vite, ou avec une grande quantité d'un nucléide se désintégrant lentement. Elle ne caractérise donc pas le nucléide. Mais *l'activité spécifique, S,* d'un nucléide, c'est-à-dire l'activité manifestée par un gramme de celui-ci, mesure son activité propre.

La radioactivité artificielle

Outre les 331 nucléides existant dans la nature, appartenant à 90 éléments différents, et dont 60 sont radioactifs, on connaît un milliers d'autres nucléides non naturels, obtenus artificiellement par des réactions nucléaires et qui sont tous radioactifs. Les uns d'entre eux sont des isotopes d'éléments totalement inconnus dans la nature ($Z > 92$).

Les réactions nucléaires sont provoquées par une interaction d'un noyau atomique avec une particule élémentaire ou avec un autre noyau d'un atome moins lourd. Dans le cas le plus général, on considère un processus dans lequel un noyau cible est bombardé par un flux de neutrons, de protons, de particules α ou même par des noyaux relativement lourds, des noyaux de carbone, par exemple.

Lorsque la particule projectile porte une charge positive, celle-ci rend difficile l'interaction de la particule avec le noyau cible, du fait des forces répulsives s'exerçant entre

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des charges de même signe; si le choc n'est pas frontal, on devra également tenir compte des forces centrifuges qui commencent à se manifester alors.

Seules les particules douées d'une importante énergie peuvent donc participer aux réactions nucléaires. Ce fait est analogue à celui que l'on observe dans les réactions chimiques élémentaires; on appelle *chimiquement actives* les molécules (ou les atomes) possédant un certain excédent d'énergie dite *énergie d'activation.* Dans les réactions nucléaires l'excédent d'énergie que doivent posséder les particules chargées est très important: 15 millions de volts pour la réaction de formation d'un deuton à partir de deux protons. Cependant, lorsque la particule projectile ne porte aucune charge électrique (cas du neutron), la probabilité de son interaction avec un noyau cible sera grande même pour des énergies faibles. Une augmentation d'énergie déterminée par un accroissemnet de la vitesse de déplacement de la particule aura dans ce cas un effet adverse. Les neutrons trop rapides, ne pouvant séjourner auprès des noyaux cibles, n'ont pas le temps de réagir avec eux, ce qui réduit la vitesse de la réaction nucléaire. C'est la raison pour laquelle ce sont les réactions des noyaux les plus divers avec les neutrons lents qui fournissent des renseignements précieux sur l'évolution des réactions nucléaires. L'utilisation des particules chargées pour le bombardement des cibles exige la mise en oeuvre d'équipements compliqués et coûteux nécessaires pour accélérer les particules jusqu'à des vitesses suffisantes pour surmonter *la barrière énergétique* entourant les noyaux cibles et pénétrer dans ceux-ci. C'est pour surmonter cette barrière de potentiel qu'on est obligé d'accélérer les particules jusqu'à des vitesses très grandes à l'aide d'un champ électrique. Pour ce faire, il existe plusieurs dispositifs, tels que: le cyclotron, le bétatron, le synchrotron, l'accélérateur van der Graaff, etc.

La caractéristique générale d'une réaction nucléaire est la formation d'un noyau composé, c'est-à-dire d'un noyau cible auquel s'est incorporée la particule projectile. Les dimensions des noyaux atomiques sont très faibles, ce qui fait que le temps de traversée du noyau par la particule projectile est extrêmement court (10^{-22}s). Cet intervalle de temps est appelé *la durée nucléaire caractéristique.* En fait, la particule incidente réagit avec le noyau pendant un laps de temps qui est des dizaines et des centaines de millions de fois plus long que la durée caractéristique, ce qui fait que la durée de vie d'un noyau composé atteint 10^{-16} à 10^{-15}s. Pendant ce laps de temps l'énergie apportée par la particule incidente se répartit parmi les nucléons du noyau. L'accumulation sur un seul nucléon d'une énergie suffisante pour son éjection hors du noyau est un événement plus probable et de ce fait le noyau composé subsiste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pendant quelque temps avec son excédent d'énergie, donc dans un état excité. Dans certains cas, le noyau composé passe de l'état excité à l'état normal en perdant l'excédent d'énergie sous forme de rayons γ. Ce type de réaction s'appelle *capture.*

Il importe peu de quelle manière fut réalisé l'état excité du noyau, aussi les réactions provoquées par le bombardement par les particules α, les protons ou les neutrons sont, elles, semblables et ne se distinguent que par les valeurs des énergies requises pour surmonter la barrière électrostatique créée par les forces répulsives.

Les faibles dimensions du noyau atomique liées à une énorme densité de la matière nucléaire, atteignant 10^{14}g/cm^3, témoignent de l'existence des forces colossales utilisées pour comprimer les parties constituantes du noyau et lui conférer la stabilité nécessaire. Cependant, l'équilibre régnant au sein du noyau peut être rompu soit par des actions externes, telles l'incorporation dans le noyau d'une particule étrangère (particule α, neutron ou proton), soit du fait du processus de répartition d'énergie se passant dans la profondeur même du noyau, processus au sujet duquel on ne dispose encore que de données incomplètes.

Lorsque l'équilibre du noyau s'est trouvé perturbé, le noyau passe d'abord à un état excité, puis il se produit son réarrangement, ce qu'il est convenu d'appeler *réaction nucléaire ou transmutation nucléaire.*

Types de réactions nucléaires

1.*Réactions provoquées par des particules α.* Les particules α furent un des premiers moyens d'action qui permirent de pénétrer dans le noyau atomique et d'y provoquer des réactions nucléaires. Lorsque Rutherford, en 1919, dirigea un faisceau de particules α sur des molécules d'azote, il constata qu'occasionnellement les particules α arrivent à pulser des protons des noyaux d'azote, autrement dit un noyau d'azote absorbant une particule α se désintégrait en donnant un noyau d'oxygène:

$$^4_2He+^{14}_7N\rightarrow^1_1H+^{17}_8O$$

Dans le développement de la physique atomique, un rôle important revient à la réaction d'interaction des particules α avec les noyaux du béryllium, car cette réaction s'accompagne de l'éjection de neutrons:

$$^4_2He+^9_4Be\rightarrow^{12}_6C+^1_0n$$

Les neutrons apparaissent également dans l'interaction des particules α avec d'autres noyaux légers (Z < 20):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$^{4}_{2}He+^{7}_{3}Li\rightarrow^{10}_{4}Be+^{1}_{1}H$$

$$^{4}_{2}He+^{24}_{12}Mg\rightarrow^{27}_{14}Si+^{1}_{0}n$$

$$^{4}_{2}He+^{27}_{13}Al\rightarrow^{30}_{15}P^{*}+^{1}_{0}n\,;\qquad ^{30}_{15}P^{*}\rightarrow^{30}_{14}Si+^{0}_{+1}e$$

Ces dernières deux réactions ont été réalisées par I. Curie et F. Joliot-Curie, en 1934.

Pour formuler une réaction nucléaire, il est commode d'utiliser le procédé suivant: le noyau initial est représenté par le symbole chimique usuel; tout à côté et entre parenthèses on écrit d'abord le symbole de la particule avec laquelle réagit le noyau, puis après une virgule, le symbole de la particule éjectée ou des rayons γ émis pendant la réaction. À droite de la paranthèse on écrit le symbole du noyau obtenu. Par exemple, $^{14}_{7}N(\alpha,p)^{17}_{8}O$.

2.*Réactions provoquées par des protons.* Ces réactions permettent de produire des émissions de rayons γ de grande intensité et sont donc utilisées en qualité de source de rayons γ:

$$^{1}_{1}H+^{7}_{3}Li\rightarrow 2^{4}_{2}He+\gamma$$

$$^{1}_{1}H+^{19}_{9}F\rightarrow^{20}_{10}Ne+\gamma$$

$$^{1}_{1}H+^{27}_{13}Al\rightarrow^{28}_{14}Si+\gamma$$

3. *Réactions provoquées par des neutrons.* Les neutrons s'incorporent aisément aux noyaux les plus divers et la destruction du noyau composé s'accompagne de l'émission de rayons γ ou de l'éjection de particules chargées:

$$^{1}_{0}n+^{14}_{7}N\rightarrow^{14}_{6}C+^{1}_{1}H$$

$$^{1}_{0}n+^{10}_{5}B\rightarrow^{7}_{3}Li+^{4}_{2}He$$

$$^{1}_{0}n+^{24}_{12}Mg\rightarrow^{24}_{11}Na+^{1}_{1}H$$

$$^{1}_{0}n+^{27}_{13}Al\rightarrow^{28}_{13}Al+\gamma$$

4. *Réactions provoquées par des photons.* Un nucléon peut être arraché d'un noyau atomique en l'irradiant par un quantum γ de grande énergie:

$$\gamma+^{65}_{29}Cu\rightarrow^{64}_{29}Cu+^{1}_{0}n$$

$$\gamma+^{25}_{12}Mg\rightarrow^{24}_{11}Na+^{1}_{1}H$$

5. *Réactions provoquées par des deutons.* Un deuton $^{2}_{1}D$ comporte un neutron et un proton, assez lâchement liés, puisque l'énergie de liaison n'est que de 2,22MeV. Le champ du noyau de l'atome vers lequel se dirige le deuton repousse le proton mais n'exerce aucune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

influence sur la pénétration dans le noyau du neutron associé; du fait de la faible liaison de ces particules dans le deuton, cette liaison se rompt, le neutron est capturé par le noyau et le proton est rejeté:

$$^{2}_{1}D+^{31}_{15}P\rightarrow^{32}_{15}P+^{1}_{1}p$$

$$^{2}_{1}D+^{6}_{3}Li\rightarrow^{7}_{3}Li+^{1}_{1}p$$

La réaction $^{2}_{1}D+^{23}_{11}Na\rightarrow^{24}_{11}Na+^{1}_{1}p$ est utilisée pour la production de l'isotope radioactif du sodium que l'on utilise en qualité d'atome *marqué* dans les études chimiques et biologiques.

Réactions nucléaires spéciales

1.Spallation. C'est le phénomène se produisant dans une réaction nucléaire induite par une particule assez énergique, qui réagit sur un noyau d'un atome. Dans cette réaction un certain nombre de protons et de neutrons sont éjectés du noyau. Ils peuvent être isolés ou encore associés entre eux, formant ainsi des noyaux plus légers.

2.Fission nucléaire. Très peu de temps après la découverte du neutron, on s'est apperçu (Fermi,1934) qu'en soumettant l'uranium à un bombardement de neutrons, de nombreux noyaux émetteurs β sont produits et peuvent être mis en évidence par leurs différentes périodes radioactives.

L'analyse de l'activité β et la séparation chimique montrèrent que les produits de ces réactions contenaient des éléments se trouvant au milieu de la classification périodique.

Ceci a été montré pour la première fois par Hahn et Strassmann, en 1938, qui prouvèrent, par voie chimique, que l'un des produits de la réaction était non pas un isotope du radium, mais du baryum. Ils identifièrent aussi des isotopes d'yttrium, strontium, kripton et xenon. Cette réaction-là, appelée *fission nucléaire, est le phénomène dans lequel un noyau atomique lourd contenant un grand nombre de protons et de neutrons est scindé en deux ou plusieurs noyaux légers contenant chacun un nombre de protons et de neutrons moins élevé.*

Comme le nombre de neutrons dans les noyaux formant les produits de fission est beaucoup plus grand que le nombre de neutrons des isotopes stables de mêmes numéros atomiques, tous ces noyaux sont des émetteurs β^-.

Supposons, par exemple, que la fission de l'^{235}U se produise suivant les réactions:

$$^{235}_{92}U+^{1}_{0}n\rightarrow^{94}_{38}Sr+^{140}_{54}Xe+2^{1}_{0}n$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ou $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{135}_{53}I + ^{97}_{39}Y + 4\,^{1}_{0}n$

Les isotopes stables les plus lourds du Sr et du Xe étant $^{88}_{38}Sr$ et $^{136}_{54}Xe$, on voit que l'isotope du Sr obtenu par fission a 6 neutrons excédentaires et celui du Xe en a 4. Par émission succésive d'électrons, les fragments se transforment finalement en isotopes stables d'éléments de Z plus élevé.

Comment on peut expliquer le phénomène de fission nucléaire?

N.Bohr et J.Wheeler ont établi une théorie de la fission qui se base sur le modèle de la goutte d'eau. Supposons qu'une goutte d'eau soit soumise à des forces qui la déforment; elle gardera jusqu'à un certain point son unité première. À partir d'un effort assez intense, elle se divisera en deux, trois gouttes plus petites. Il se trouve qu'il faut dépenser peu d'énergie pour scinder par un processus analogue les noyaux d'uranium 235, 233 ou plutonium 239.

On constate que le noyau se divise en deux fragments de masse inégales plutôt qu'en deux fragments égaux. En revanche, la fission due à des neutrons rapides donne des fragments égaux avec la plus grande proportion.

Les travaux sur la fission ont surtout porté sur les neutrons lents, car ceux-ci provoquent des réactions de fission en plus grand nombre que les neutrons rapides. Les neutrons libérés dans la fission possèdent une certaine énergie; il faut donc les ralentir pour qu'ils atteignent l'énergie à laquelle ils sont efficaces. Leur énergie est de quelques millions eV, alors que l'énergie à laquelle ils sont efficaces est inférieure à l'électron-volt. Il faut donc réduire l'énergie d'une facteur d'ordre du million; à cette fin, on se sert d'un *ralentisseur* (graphite, l'eau lourde), sur les noyaux duquel les neutrons perdent leur énergie à des chocs successifs.

On a vu que la fission de chaque atomes d'uranium donne 2-3 neutrons; ces neutrons portent le nom de *neutrons prompts* ou *neutrons de fission.*

Un grand nombre de fragments de fission sont radio-actifs, émettant un rayonnement α, β ou γ. Au cours de ces radio-activités succésives, des neutrons sont également émis, que l'on appelle *neutrons retardés* (leur nombre total est faible, 0,735% du nombre de neutrons produits par la fission pour $^{235}_{92}U$).

Le grand nombre de chaînes radioactives β^- et les réactions secondaires dues aux neutrons de fission et aux neutrons retardés conduisent à la formation de nombreux noyaux,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

radioactifs ou non. Dans le cas de l'uranium 235, on a dénombré plus de 300 produits de fission radioactifs. Ainsi la réaction prend une allure explosive.

On définit *le facteur de multiplication* le rapport entre le nombre de neutrons utilisables pour fission entre deux générations succésives:

$$k = \frac{n_f - n_p}{n_{ef}}$$

où n_f est le nombre de neutrons produits dans la fission ; n_p, le nombre de neutrons perdus et n_{ef} le nombre de neutrons efficients.

Lorsque $k < 1$, la réaction s'éteint; pour $k = 1$, la réaction découle à une vitesse constante et pour $k > 1$, la réaction conduit à l'explosion.

L'énergie dégagée par la fission de l'uranium 235 est approximativement de 200MeV/atome d'uranium fissioné. La fission d'un kilogramme d'uranium 235 dégage alors une énergie de $5{,}1.10^{26}$ MeV, ce qui équivaut à l'énergie obtenue par la combustion de 2500 tones d'houile. Les fragments de fission ont un grand pouvoir ionisant grâce à leur grande énergie. La fission est donc facilement identifiable dans une chambre de Wilson.

Il y a d'autres noyaux comme ${}^{232}_{92}U, {}^{233}_{92}U, {}^{239}_{94}Pu, {}^{241}_{95}Am, {}^{242}_{95}Am, {}^{243}_{95}Am$, qui subissent la fission sous l'action des neutrons lents (*neutrons thérmiques)*. Pour d'autres nucléides lourds (${}^{238}_{92}U$), il existe un *seuil de fission,* c'est-à-dire un minimum d'énergie des neutrons à partir duquel la fission a lieu.

Le plutonium ${}^{239}_{94}Pu$ n'existe pas dans la nature, mais on peut le préparer à partir de l'uranium-238 par l'enchaînement de réactions suivant:

$${}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

L'amorçage de la réaction de fission en chaîne n'est cependant possible qu'au sein d'une masse suffisante d'uranium, appelée *masse critique (*quelques kg pour l'uranium).

La fission en régime exposif est à la base de la bombe atomique dont le principe est le suivant: deux masses d'uranium 235 inférieures chacune d'elles à la masse critique, mais dont la réunion constitue une masse qui lui est supérieure, sont brusquement rapprochées sous l'action d'un explosif traditionnel et la réaction en chaîne s'amorce immédiatement.

La fission peut se produire non seulement sous l'action des neutrons, mais également sous l'action des particules chargées, rapides et des photons γ. La fission peut être aussi *spontanée* (Flerov et Petrjak, 1940).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. Fusion nucléaire. C'est la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd, avec expulsion d'une particule et libération d'une très grande énergie.

Parmi tous les cycles de transformations nucléaires qu'on peut imaginer à partir des éléments légers, H.Bethe en a proposé un, de caractère très exotermique, qui serait capable de compenser aux dépens de la masse, la perte de chaleur due au rayonnement extérieur de l'astre.

La réaction: $4\,{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2\,{}_1^0e$ qui dégage $2{,}5.10^9$Kj/mol est le résultat de deux cycles, séparément: le cycle carbone-azote (H.Bethe et C.Weizsäcker) et le cycle proton-proton (H.Bethe et C.Critchfield).

Le cycle carbone-azote:

$${}_6^{12}C + {}_1^1H \rightarrow {}_7^{13}N^* + \gamma$$

$${}_7^{13}N^* \rightarrow {}_6^{13}C + {}_1^0e$$

$${}_6^{13}C + {}_1^1H \rightarrow {}_7^{14}N + \gamma$$

$${}_7^{14}N + {}_1^1H \rightarrow {}_8^{15}O^* + \gamma$$

$${}_8^{15}O^* \rightarrow {}_7^{15}N + {}_1^0e$$

$${}_7^{15}N + {}_1^1H \rightarrow {}_6^{12}C + {}_2^4He$$

On voit que, pour le cycle entier, un noyau de carbone et quatre noyaux d'hydrogène sont utilisés, tandis qu'un noyau d'hélium est produit. Le carbone n'est donc pas consommé, tandis que l'on obtient de l'hélium.

Le cycle proton-proton.

$${}_1^1H + {}_1^1H \rightarrow {}_1^2D + {}_1^0e$$

$${}_1^2D + {}_1^1H \rightarrow {}_2^3He + \gamma$$

$${}_2^3He + {}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + {}_1^0e$$

Les réactions de fusion nucléaire sont extrêmement difficile à amorcer (elles présentent une énergie d'activation très élevée). Il faut surmonter les forces de répulsion électrostatiques qui existent entre les noyaux que l'on voudrait réunir en un seul, et cela nécessite de leur communiquer une très grande énergie cinétique (de les porter à des températures de l'ordre de 10^6-10^7 degrés Celsius). De telles températures peuvent être obtenues lors d'une fission incontrôlée et c'est le moyen qui est employé dans la construction de *la bombe H (ou bombe thermonucléaire):* les éléments légers à fusionner sont placés au

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

coeur d'une bombe atomique classique, dont l'explosion sert en quelque sorte "d'allumette" pour amorcer la fusion, en précipitant les noyaux les uns vers les autres.

Il y a deux types de bombes H qui ont à la base soit la réaction:

$$^{3}_{1}T + ^{2}_{1}D \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}57\ \text{MeV}$$

soit les réactions : $^{6}_{3}Li + ^{2}_{1}D \rightarrow 2\,^{4}_{2}He + 22{,}3\ \text{MeV}$

$$^{7}_{3}Li + ^{2}_{1}D \rightarrow 2\,^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 15{,}1\ \text{MeV}$$

Structure du noyau atomique

Particules nucléaires. En 1932, W.Heisenberg, D.Ivanenko et d'autres chercheurs émirent l'hypothèse selon laquelle tout noyau serait composé de *protons* et de *neutrons*. La somme des masses des protons et des neutrons serait égale à la masse du noyau et le nombre de protons déterminerait sa charge totale. L'idée générale de cette théorie s'avéra exacte, les neutrons et les protons sont effectivement des constituants du noyau, mais leur mode de coexistence ne put être précisé que petit à petit.

En 1932 encore, fut découverte une autre particule, *le positon.* En 1928, P.Dirac, se basant sur des considérations théoriques, prédit l'existence des positons, mais ce n'est qu'en 1932 que C.Anderson arriva à les capturer. Le positon possède les mêmes propriétés que l'électron, mais porte une charge positive.

L'étude de l'émission des radiations β^- a conduit à la découverte d'une nouvelle particule, *le neutrino.* On pourrait s'attendre à ce que tous les électrons aient la même vitesse, puisqu'ils sont tous produits par un seul et même processus. Mais en réalité on constate que les vitesses des particules β sont comprises dans une large gamme de valeurs. La désintégration β laisse apparaître non seulement un défaut du bilan énergétique du processus, mais encore ne conserve pas le spin du noyau. En 1933, W. Pauli émit l'hypothèse de l'existence d'une particule très légère, électriquement neutre, qui emporterait, lors des désintégrations β, la partie manquante de l'énergie. E. Fermi la bâptisa neutrino. C'est seulement en 1957 que Raines et Cohen arrivèrent à démontrer expérimentalement l'existence de cette particule. Son spin est égal à celui de l'électron mais de signe opposé et la conservation du moment cinétique de spin du noyau est alors respectée au cours d'une désintégration β.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Voyons maintenant comment les protons et les neutrons non seulement arrivent à coexister, mais encore à former une particule (le noyau d'un atome), caractérisée par une densité massique énorme. Les forces qui maintiennent les nucléons dans le noyau sont des forces très intenses d'une nature très particulière. Elles s'exercent également entre les protons, proton - neutron ou neutron - neutron. Ces forces se manifestent à de courtes distances ($1\text{-}2.10^{-15}$m; 10^{-15}m = 1fermi) et sont très fortes: à une distance d'un fermi les forces nucléaires sont 35 fois plus fortes que les forces électrostatiques.

L'étude de l'émission β a conduit à l'idée que le proton et le neutron ne sont que deux états différents d'une seule et même particule que l'on bâptisa *nucléon.* Le passage de l'état protonique à l'état neutronique s'accompagne de l'émission d'un positon, tandis que le passage inverse produit l'émission d'un électron. À l'intérieur d'un noyau, le passage de l'état neutronique à l'état protonique et inversement se produit constamment et à une fréquence telle que dans le cas des noyaux normaux on n'arrive pas à détecter le moindre rayonnement. Cependant ces processus internes font qu'au sein du noyau le neutron est parfaitement stable, tandis qu'une fois éjecté du noyau il se décompose assez énergiquement. Ce passage proton – neutron dans le noyau est réalisé par l'intermède d'une particule appelée *méson π ou pion.* Son existence a été prévue par Yukawa (1935), mais ce ne fut qu'en 1947 que Powell et Occialini l'ont découvert. Il y a trois types de mésons π: positifs (π^+), négatifs (π^-) et neutres (π^0). L'interaction nucléaire a été ainsi expliquée comme un échange de mésons π entre les protons et les neutrons:

$$n \rightarrow \pi^- + p; \quad p \rightarrow \pi^+ + n;$$

$$\pi^- + p \rightarrow n; \quad \pi^+ + n \rightarrow p$$

Les processus de ce type sont appelés *processus virtuels.* Le méson π, n'existant pas préformé dans le noyau, est lui-aussi une particule virtuelle.

La destruction des mésons π donne naissance à des particules dont la masse est 206,76 fois plus grande que celle de l'électron. Ces particules, appelées *mésons μ ou muons*, sont instables et se désagrègent à leur tour en rayonnant de l'énergie et en produisant deux neutrinos d'un type particulier et un électron. Le muon est doué d'un spin dont la valeur absolue est égale à celle de l'électron, mais de charge ±e.

À la suite d'une série de remarquables découvertes au cours desquelles on mit en évidence l'existence *d'antiparticules,* le nombre de particules connues augmenta

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sensiblement. La première indication sur les antiparticules est parue dans les relations mathématiques de Dirac (1928), concernant l'électron. L'étude des propriétés du positon démontra qu'il est une antiparticule relativement à l'électron.

Les études expérimentales ultérieures démontrèrent que l'existence d'antiparticules est une des caractéristiques du microcosme et qu'à toute particule correspond une antiparticule (à l'exception du photon et du méson π neutre) caractérisée par la même masse et le même spin, mais par une charge de signe contraire.

En 1963 M. Gell-Mann et indépendamment G. Zweig, ont élaboré la *théorie des quarks*. Les quarks sont liés entre eux par des interactions fortes, en formant des protons, des neutrons ou d'autres *hadrons*, la dite"force ou interaction nucléaire forte" étant responsable de la liaison entre neutrons et protons dans un noyau. On admet l'existence de 6 quarks et 6 antiquarks. Les interactions entre les quarks sont effectuées par l'intermède de huit types de particules messagères, dénommées *gluons*.

L'hypothèse de l'existence des quarks a conduit à la formulation d'un nouveau modèle connu sous le nom de *modèle standard*, d'après lequel toute la matière est constituée par des *leptons* et des *quarks*. Les particules connues ont été classées en *leptons et hadrons*. Les leptons sont des particules élémentaires indivisibles, dépourvues de structure interne. Ce sont le photon, l'électron, le néutrino, le muon et leurs antiparticules correspondantes. Les hadrons sont des particules composées résultées par l'interaction des quarks. Ils peuvent être divisés à leur tour en mésons (méson = quark + antiquark) et *baryons* (baryon = 3 quarks ou 3 antiquarks). Du groupe de baryons font partie *le proton, le neutron, l'antiproton, l'antineutron et les kaons*. Dans ce cas le proton et le neutron ne peuvent plus être considérés comme des particules élémentaires ayant de structure interne.

Au total, il y a 24 particules élémentaires fondamentales et 13 particules messagères.

Défaut de masse

On a constaté que la somme des masses des nucléons pour un noyau est plus grande que la masse du noyau. Cette différence est appelée *défaut de masse* (ΔM):

$$\Delta M = ZM_p + (A-Z)M_n - M \qquad (159)$$

M_p étant la masse du proton, M_n, la masse du neutron et M, la masse nu noyau.

Cette variation de masse équivaut à une variation d'énergie égale à ΔMc^2 (loi de l'équivalence de la masse et de l'énergie d'Einstein) qui représente justement *l'énergie de liaison du noyau*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'énergie de liaison divisée par le nombre de nucléons représente *l'énergie de liaison par nucléon* : $E_{liaison/nucléon} = \frac{\Delta M}{A}.931MeV$ (160)

où A est le nombre de nucléons et 931 MeV est l'énergie équivalente à une variation de masse égale à l'unité de masse atomique; cette dernière étant égale à $1,66.10^{-27}$ Kg, l'unité atomique d'énergie vaut: $\frac{1,66.10^{-27}(3.10^8)^2}{1,602.10^{-19}} = 931.10^6 eV = 931MeV$.

Dans la figure 31 est représentée la variation de l'énergie de liaison par nucléon versus le nombre de nucléons A.

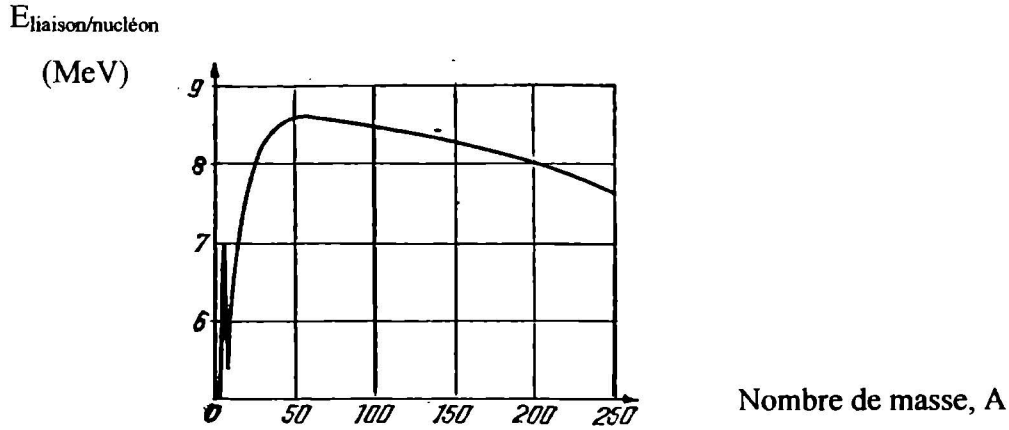


Figure 31. Courbe de la variation de l'énergie de liaison par nucléon

L'énergie de liaison par nucléon atteint 7,0 MeV au voisinage de A = 10, puis passe par un maximum très aplati égal à 8,8 MeV pour A compris entre 50 et 60, et enfin décroît lentement pour atteindre 7,6 MeV au voisinage de A = 240.

Comment on s'explique ces variations-là?

Pour les éléments légers la surface du noyau est très grande par rapport à son volume. Les nucléons qui se trouvent à la surface dépensent une partie de leur énergie pour créer la tension superficielle, ce qui diminue leur contribution à l'énergie de liaison.

Pour les éléments lourds, les forces de répulsion électrostatique augmentent au fur et à mesure que la densité du noyau croît.

Donc les éléments les plus stables sont ceux de Z compris entre 50 et 82.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Modèles nucléaires

Il est extrêmement difficile de procéder à l'étude de la structure d'une particule aussi menue que l'est le noyau et aux débuts de la physique atomique ce problème pouvait sembler inabordable.

Un premier modèle qui a rendu compte de quelques propriétés du noyau a été *le modèle de la goutte de liquide* (G.Gamow, N.Bohr). Ce modèle est basé sur les observations suivantes:

-Le rayon nucléaire, R, est lié au nombre de masse par la relation approximative: $R = 1,2A^{1/3}$ (unités de 10^{-13} cm); ainsi, contrairement aux atomes, le volume d'un noyau est proportionnel au nombre de particules: la matière nucléaire est donc incompressible. La raison en est qu'à de courtes distances, de l'ordre de $0,4.10^{-13}$ cm, les nucléons se repoussent fortement. Les nucléons ont donc un "coeur dur" dont la dimension est du même ordre de grandeur que la distance à laquelle ils s'attirent naturellement. La structure du noyau est alors analogue à celle d'une goutte de liquide où les molécules s'attirent mutuellement sur des distances relativement courtes et du même ordre de grandeur que les dimensions moléculaires.

-Les nucléons sont soumis à l'agitation thermique tout comme les molécules d'une goutte de liquide.

-Les interactions entre les nucléons s'excercent de proche à proche, chaque nucléon agissant seulement sur ses voisins; on dit que les forces nucléaires manifestent le phénomène de "saturation".

-En outre, comme dans une goutte de liquide, les nucléons se trouvant à la surface du noyau ne sont pas saturés, de sorte que, à première vue, l'énergie de liaison d'un noyau peut être représentée par un terme attractif proportionnel au volume nucléaire et un terme de rupture proportionnel à sa surface. Ce dernier est de la forme $\beta.A^{2/3}$, donc proportionnel à la surface du noyau "goutte". Un terme de rupture supplémentaire provient de la répulsion électrostatique entre les protons; il augmente avec Z, ce qui explique l'instabilité des noyaux lourds.

La fusion des nucléons dans le noyau n'est pas pourtant totale. Il y a des données qui indiquent l'existence des niveaux discrets d'énergie dans le noyau tout comme dans la couche électronique. Cette observation a conduit au *modèle en couches* du noyau, modèle suggéré par T.Bartlett et D.Ivanenko en 1932 et développé par Maria Goeppert-Mayer en 1948.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D'après ce modèle, dans le noyau il y a des niveaux énergétiques qui puissent être occuppés par les nucléons conformément au principe de Pauli (au maximum deux nucléons de chaque type dans un état nucléaire, les protons et les neutrons ayant le spin égal à ½). Dans la figure 32 on donne l'occupation des couches nucléoniques On a indiqué à droit les numéros atomiques Z qui correspondent à l'occupation totale des couches nucléaires.

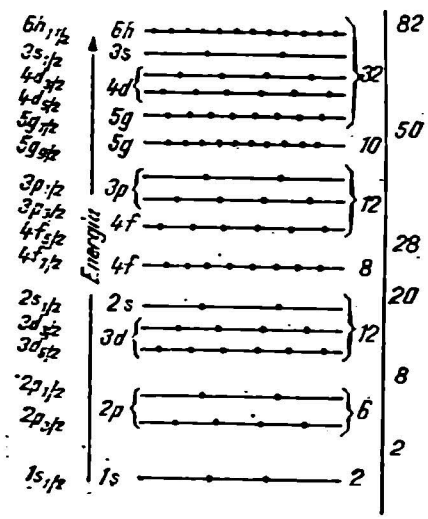


Figure 32. Occupation des couches et des sous-couches nucléaires

Dans chaque niveau, la lettre correspond au moment angulaire orbital du nucléon, comme pour les électrons, c'est-à-dire que les niveaux *s, p, d, f, g*, correspondent aux valeurs l = 0, 1, 2, 3, 4 respectivement. Ces valeurs, combinées avec le spin, donnent naissance aux valeurs de *j*. Chaque niveau peut contenir (2j + 1) protons et (2j + 1) neutrons, de sorte que les couches successives soient remplies avec une espèce de nucléons lorsqu'on placera 2, 8, 20, 28, 50, 82 et 126 particules de cette espèce dans les niveaux disponibles d'énergie la plus basse. Ces chiffres sont appelées *nombres magiques*. Un noyau qui possède un nombre magique de protons ou de neutrons est en général susceptible d'être stable. C'est ainsi qu'on peut expliquer l'abondance de certains noyaux et aussi leur stabilité. Par exemple: ${}_{2}^{4}He, {}_{8}^{16}O$ (doublement magiques), les cinq noyaux de Z=20 (isotopes de calcium), les dix isotopes

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'étain (Z=50) et les quatres isotopes du plomb, parmi lesquels l'isotope $^{208}_{82}Pb$ est doublement magique.

Utilisation de la radioactivité

Nucléides naturels. La radioactivité naturelle offre un moyen irremplaçable pour déterminer l'âge des rôches ou d'objets archéologiques. L'uranium 238 se transforme progressivement au terme d'une série de désintégration en plomb 206. La vitesse de cette transformation est celle de la première désintégration ($^{238}U \rightarrow {}^{234}Th$) qui, étant la plus lente, joue le rôle d'étape cinétiquement déterminante ($t_{1/2} = 4{,}5.10^9$ ans).

Si une rôche contient de l'uranium 238, elle contient aussi du plomb 206, et dans une proportion d'autant plus grande par rapport à l'uranium restant, que la formation de cette rôche est plus ancienne.

En l'absence d'uranium, d'autres méthodes fondées sur le même principe sont utilisables (thorium/plomb, potassium/argon).

Le carbone 14 ou "radiocarbone" ($^{14}_{6}C$) est radioactif, émetteur β: $^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}e$ et sa période est de 5730 ans. Il n'existerait plus depuis longtemps dans la nature s'il ne s'en reformait pas en permanence dans la haute atmosphère sous l'action de neutrons cosmiques, par la réaction: $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$

Il s'établit ainsi un équilibre stationnaire entre sa formation et sa disparition. Sa proportion par rapport aux deux autres isotopes stables du carbone $^{12}_{6}C$ et $^{13}_{6}C$ est constante ($1/10^{12}$, en particulier dans le dioxyde de carbone atmosphérique).

Les organismes vivants, végétaux et animaux, contiennent donc aussi en permanence cette même proportion de carbone 14 par rapport à leur carbone total, puisqu'il existe un échange continu de l'élément carbone entre eux et l'atmosphère (cycle du carbone). Leur teneur en carbone 14 correspond à une activité radioactive spécifique de 15 désintégrations par minute et par grammes de carbone total. Mais lorsque ces organismes cessent de vivre, ils ne participent plus à cet échange et la quantité de carbone 14 qu'ils contiennent commence à décroître (perte de 50% en 5730 ans, de 75% en 11460 ans,etc). Une mesure d'activité effectuée sur eux permet de connaître leur teneur en carbone 14 et de déterminer l'époque où ils sont morts.

Radioisotopes artificiels. Les utilisations des radioisotopes artificiels sont nombreuses et très variées. En voici quelques unes: en chimie, certains radioisotopes (^{14}C, ^{3}H) sont utilisés

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comme traceurs. Introduits dans une molécule à la place d'un atome déterminé de l'isotope normal (^{12}C, ^{1}H) ils peuvent être "suivis à la trace" grâce à leur rayonnement , quoiqu'il leur advienne, au cours de réactions auxquelles participe cette molécule. Si l'on est en mesure de déterminer où se trouve finalement le traceur, on obtient des informations permettant d'élucider des mécanismes réactionnels.

L'analyse par activation est une technique consistant à rendre radioactif dans un échantillon de matière, par un bombardement de neutrons, l'élément que l'on désire identifier et doser. L'analyse spectrale du rayonnement émis et la mesure de son intensité permettent d'identifier et de doser l'élément X. Ce procédé est utilisé dans des domaines variés: authentification de tableaux, recherche de traces (arsenic, explosifs, etc) dans les enquêtes criminelles, etc.

On utilise aussi en médecine des radioisotopes comme traceurs pour étudier comment un élément donné circule dans le corps et les points où ils se concentre, et même obtenir des "images" indirectes de certains organs à partir du rayonnement émis. Ainsi, la fixation de l'iode par la glande tyroïde est contrôlée en utilisant un radioisotope de l'iode (^{131}I) et en dressant ensuite une sorte de "carte" de la répartition de l'iode dans la glande, par des mesures fines du rayonnement émis vers l'extérieur.

On a constaté aussi que les cellules cancéreuses sont plus sensibles au rayonnement que celles normales et sont plus rapidement détruites. Moyennant une focalisation précise sur les tissus à atteindre, et un dosage strictement contrôlé, on peut utiliser des radioisotopes à la fin des traitements, en particulier le rayonnement γ du cobalt 60. Le rayonnement γ, en raison de son action destructrice des organismes vivants, est utilisé pour la stérilisation, dans divers domaines: matériel médical, conservation des aliments, préservation d'objets archéologiques.

Il y a encore beaucoup d'autres domaines où l'utilisation des radioisotopes fournissent des importantes informations.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. MODÈLES DE LIAISONS EN CHIMIE INORGANIQUE

On a constaté depuis plus d'un siècle, que les atomes peuvent s'associer pour donner des édifices stables, bien définis, les molécules.

En étudiant la structure des molécules, Frankland et Kékulé furent amenés à formuler la théorie de la valence et à écrire les premières formules structurales des molécules; van't Hoff et Le Bell formulèrent le postulat de l'orientation tétraédrique des quatre valences du carbone, puis Werner développa sa théorie de la stéréochimie des complexes, mais la nature des liaisons entre les atomes restait complètement inconnue.

À la suite de la découverte de l'électron, de nombreux essais furent tentés pour développer une théorie électronique de la liaison chimique.

En 1916, W.Kossel et G.N.Lewis ont mis les bases des théories électroniques modernes de la valence; ils ont conduit à distinguer deux types essentiels de liaison chimique: *la liaison polaire* ou *hétéropolaire* et *la liaison homopolaire*, ou *de covalence*, ou *atomique*.

Puis, les développements de la mécanique ondulatoire ont permis de mieux préciser les connaissances sur la liaison chimique, mais la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas des molécules s'avère rapidement très difficile. On a essayé alors de construire des modèles de liaisons qui donnent, avec plus ou moins de bonheur, des résultats en accord avec les études expérimentales.

Par définition, on peut dire qu'il y a liaison chimique entre deux atomes ou groupes d'atomes, quand les forces qui s'exercent entre eux sont telles qu'elles conduisent à la formation d'agrégats ayant une stabilité suffisante pour qu'on puisse les considérer comme des espèces moléculaires indépendantes.

On peut distinguer plusieurs types d'interactions:

- la liaison d'électrovalence;
- la liaison atomique ou de covalence;
- la liaison métallique;
- la liaison hydrogène;
- forces de Van der Waals.

Ces types de liaison sont idéalisés, car la constitution de quelque substance que ce soit qui se forme réellement est toujours un mélange de divers types où l'un d'entre eux peut

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cependant être nettement dominant. Des transitions graduelles de l'un à l'autre des trois premiers types mentionnées sont indiquées sur le triangle de Ketelaar (figure 33).

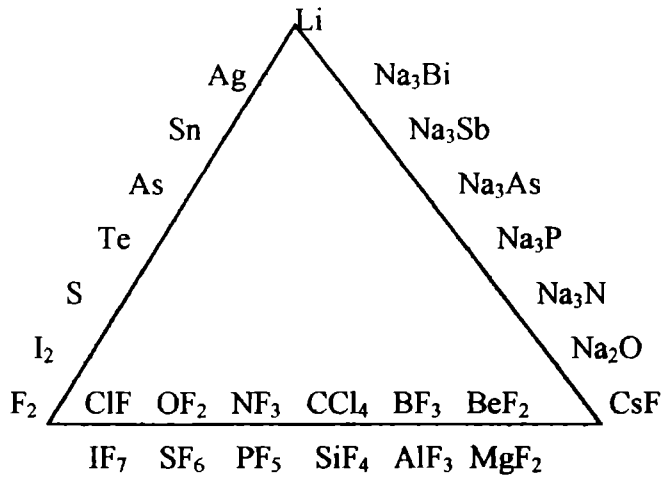


Figure 33. Transitions entre trois types de liaisons chimiques

2.1. LIAISON D'ÉLECTROVALENCE (IONIQUE)

W.Kossel fut le premier à essayer d'appliquer à la chimie les résultats des études sur la structure des atomes. Son point de départ fut que les gaz rares, dont l'inertie chimique est très grande, sont constitués d'atomes dont les couches électroniques externes sont saturées de huit électrons. Ainsi la stabilité apparaissait liée à cette configuration dite *"d'octet"*.

Kossel fut donc conduit à penser que, dans les cas les plus simples, les atomes pourraient perdre ou fixer des électrons de telle sorte que leur couche externe prenne la configuration d'octet des gaz rares. Ainsi, les atomes des métaux alcalins perdent un électron pour donner le cation correspondant portant une charge élémentaire positive, tandis que les atomes d'halogènes fixent un électron pour donner l'anion correspondant portant une charge élémentaire négative. Les atomes des métaux alcalino-terreux perdent deux électrons, les atomes des métalloïdes du groupe du soufre fixent deux électrons, etc.

Les ions de charges électriques de signes opposés ainsi formés exercent des forces électrostatiques et ces interactions conduisent à une force d'attraction et à la formation d'une liaison chimique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'exemple le plus connu est celui du cristal ionique de chlorure de sodium: l'atome de sodium cède un électron à l'atome de chlore, avec formation d'ions à couche externe de gaz rare, qui demeurent liés électrostatiquement:

$$Na(1s^2 2s^2 2p^6 3s^1) + Cl(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5) \rightarrow NaCl \begin{cases} Na^+(1s^2 2s^2 2p^6) \\ Cl^-(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) \end{cases}$$

La théorie de Kossel a permis de justifier l'électrovalence des éléments et d'édifier la *théorie électrostatique de la valence.* Elle a remporté quelques premiers succès en permettant de justifier qu'un même élément puisse à la fois posséder des électrovalences positives et négatives, la somme de l'électrovalence positive maximale et de l'électrovalence négative maximale étant égale à 8, conformément à la règle d'Abegg; en effet, on peut passer, pour les éléments simples, à une configuration de gaz rare soit par perte de p électrons, soit par fixation de (8-p) électrons.

La valence positive variable a été attribuée au nombre variable des configurations possibles pour nombreux éléments, ne différant qu'assez peu d'énergie. Ainsi, le cuivre pourrait donner l'ion cuivreux Cu^+ de configuration externe $3s^2 3p^6 3d^{10}$ et l'ion cuivrique Cu^{2+} de configuration externe $3s^2 3p^6 3d^9$.

Mais la théorie de Kossel s'est heurtée à de graves difficultés; elle ne pouvait expliquer la formation des molécules homoatomiques et ne pouvait rendre compte de la forme de certaines molécules. Ainsi, la théorie de Kossel ne saurait prétendre la généralité. Mais elle a rendu d'appréciables services et il n'est pas douteux que les liaisons chimiques puissent dans certains cas être assimilées à des liaisons d'électrovalence comme les considérait Kossel.

On va appliquer la théorie de Kossel à deux types de tels composés: celui des cristaux ioniques et celui des complexes.

Si, dans l'état gazeux, deux atomes libres, par exemple de sodium et de chlore, sont transformés en ions libres par transfert d'un électron, il faut pour mener à bien cette opération, fournir l'énergie d'ionisation de l'atome métallique, soit $8{,}2.10^{-19}$ J/atome. D'autre part, pour que l'atome de chlore se transforme en anion, il y a libération d'énergie égale à l'affinité électronique, soit $6{,}0.10^{-19}$ J/atome. Il apparaît cependant que, même dans le cas de la combinaison du chlore et du sodium, la réaction est endothermique. Ceci peut donc donner l'impression que la liaison ionique est exceptionnelle et qu'une "molécule" comme NaCl doit être formée plutôt d'atomes que d'ions. Si cependant, les deux ions formés s'approchent l'un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de l'autre, comme cela se passe dans la formation d'une "molécule", l'énergie potentielle décroît considérablement selon la loi de Coulomb ($-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$). Pour deux atomes neutres, cette diminution est beaucoup moins importante, ce qui a pour conséquence que, pour deux particules voisines, l'état ionique peut avoir une énergie plus faible que l'état atomique (figure 34).

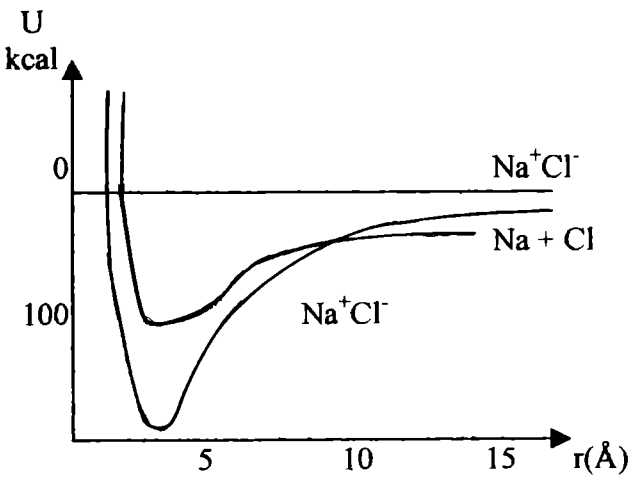


Figure 34. Energie potentielle en fonction de la distance pour des ions et pour des atomes

Dans la formation, non plus d'une molécule, mais d'un cristal de chlorure de sodium, par exemple, encore plus d'énergie est libérée.

Mais la preuve directe sur l'existence des ions dans un réseau de chlorure de sodium est donnée par l'analyse de la structure du cristal aux rayons X. Au moyen de ceux-ci on détermine non seulement la position des ions, mais aussi la densité électronique.

On peut calculer, avec cette méthode, que dans NaCl, il y a 10 électrons autour de l'ion Na^+ et 18, autour de l'ion Cl^-, pas 11 et 17 comme c'est le cas pour les atomes neutres.

La différence d'énergie nécessaire pour compenser le déficit est fournie par l'interaction classique entre les atomes, lorsqu'ils se trouvent à une distance assez petite (11 Å dans le cas des atomes Na et Cl). Les ions ainsi formés s'attirent jusqu'à une distance d'équilibre de 2,5Å, en libérant l'énergie de liaison.

L'énergie potentielle correspondante à la distance r_o (figure 34) représente aussi l'énergie nésessaire pour dissocier une "molécule" gazeuse de NaCl en ions (D). Pour une mole de paires d'ions égaux au nombre d'Avogadro, D peut être évaluée de la loi de Coulomb, en tenant compte seulement de forces d'attraction:

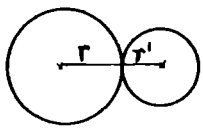
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$D = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} N \frac{e^2}{r_0} = -9.10^9.6{,}023.10^{23} \frac{(1{,}6.10^{-19})^2}{2{,}5.10^{-10}} = 4{,}4.10^5\, j/mol = -104{,}7 kcal/mol \qquad (161)$$

Cette valeur est approchée de la valeur expérimentale.

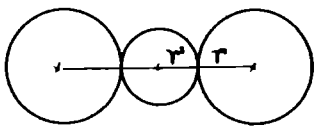
Par la théorie de Kossel on peut expliquer aussi la stabilité de certains édifices complexes, en ne tenant compte que d'interactions coulombiennes.

Pour un composé simple de type MX (M^+ et X^- étant des ions monovalents, r et r', les rayons des deux ions), l'énergie sera:



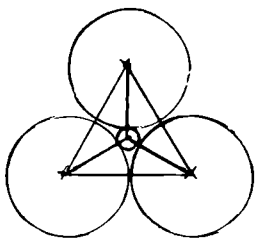
$$\Delta E = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 (r + r')}$$

Pour l'ion complexe $[MX_2]^-$, l'énergie est :



$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[-\frac{2e^2}{(r+r')} + \frac{e^2}{2(r+r')}\right] = -1{,}5\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{(r+r')}$$

Pour l'ion complexe $[MX_3]^{2-}$, l'énergie potentielle est donnée de la somme de six termes: trois d'attraction (positifs) et trois de répulsion (négatifs):



$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[-\frac{3e^2}{r+r'} + \frac{3e^2}{\sqrt{3}(r+r')}\right] = -1{,}28\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r+r'}$$

et ainsi de suite.

On peut en conclure que l'ion complexe $[MX_2]^-$ est plus stable que le composé MX ayant une énergie potentielle plus basse, ce qui on constate expérimentalement.

L'énergie réticulaire

L'énergie dégagée par la formation d'une "mole" de substance ionique solide à partir des ions supposés isolés et à l'état gazeux est appelée *énergie réticulaire*. Cette énergie est

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

égale est de signe opposé à celle nésessaire pour dissocier une mole de substance en ions isolés.

On peut traiter efficacement le problème à l'aide d'un simple modèle électrostatique. Nous devrons introduire des énergies non électrostatiques, comme la répulsion des couches pleines, et des traitements plus sophistiqués incluant des facteurs comme les forces de dispersion et l'énergie du point zéro, la simple électrostatique rend compte de près de 90% des énergies de liaison. Le traitement théorique de l'énergie réticulaire ionique a été amorcé par Born et Landé, et une équation simple prédisant les énergies réticulaires porte leurs noms. Voici comme on l'établit.

Considérons l'énergie d'une paire d'ions, M^+,X^-, à la distance r l'un de l'autre. L'énergie d'attraction électrostatique est donnée par la loi de Coulomb:

$$E_C = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (162)$$

où Z^+ et Z^- sont les charges des ions.

Mais dans le réseau cristallin, il y a plus d'interactions que dans une simple paire d'ions (figure 35).

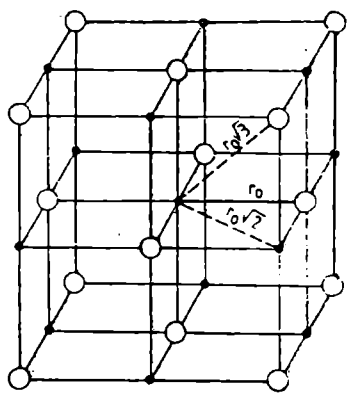


Figure 35. Maille élémentaire du NaCl

Dans le réseau du chlorure de sodium, si on choisit un ion quelconque, soit l'ion de sodium central, il sera entouré par 6 ions Cl^- à la distance r, de 12 ions Na^+ à la distance $r\sqrt{2}$ et encore de 8 ions Cl^- à la distance $r\sqrt{3}$. Les interactions diminuent au fur et à mesure

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

que les distances augmentent, ce qui se passe pour les ions des mailles voisines, à savoir 6 ions de Na^+ à la distance $r\sqrt{4}$, 24 ions à la distance $r\sqrt{5}$,etc.

L'énergie potentielle de tous ces ions par rapport à l'ion de sodium de référence a ainsi pour valeur:

$$-A\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{6e^2}{r}+\frac{12e^2}{r\sqrt{2}}-\frac{8e^2}{r\sqrt{3}}+\frac{6e^2}{r\sqrt{4}}-\ldots\right) \qquad (163)$$

où A, appelée *la constante de Madelung* représente la somme de toutes les interactions géometriques: $A = 6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\ldots. = 1,74756$

La valeur de la constante de Madelung est définie uniquement par la géométrie du réseau et est indépendante des rayons ioniques et des charges (tableau 7).

Tableau 7. Constantes de Madelung de quelques réseaux cristallins courants

Structure	Coordinence	A
Chlorure de sodium	6:6	1,74756
Chlorure de césium	8:8	1,76267
Blende	4:4	1,63806
Würtzite	4:4	1,64132
Fluorine	8:4	2,51939
Rutile	6:3	2,408
β-cristobalite	4:2	2,298
Corindon	6:4	4,1719

Au total, l'énergie de formation d'une mole de cristal de NaCl à partir des ions libres gazeux, peut être mise sous la forme:

$$E=-NA\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (164)$$

Mais on ne peut pas construire un réseau stable s'il n'y a pas d'énergie de répulsion pour contrebalancer l'énergie coulombienne d'attraction. L'énergie d'attraction devient infinie à des distances infiniment petites. En fait, les ions ne sont pas des charges ponctuelles, mais sont constitués de nuages électroniques qui se repoussent mutuellement aux très faibles

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

distances. Elle est négligeable aux grandes distances, mais croît très rapidement lorsque les ions s'approchent très près l'un de l'autre.

Born suggère pour cette énergie de répulsion l'expression suivante: $E_R = \frac{B}{r^n}$ où B est une constante. Expérimentalement, la valeur de l'exposant de Born, n, peut être obtenue à partir de données de compressibilité, car il mesure la résistance qu'opposent les ions lorsqu'on les force à se rapprocher encore plus.

L'énergie totale d'une mole de réseau cristallin contenant un nombre de mailles égal au nombre d'Avogadro N est donnée par:

$$U = E_C + E_R = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \qquad (165)$$

La condition pour que, dans l'état d'équilibre, l'énergie soit minimale, c'est-à-dire que les forces attractives et répulsives se compensent l'une l'autre conduit à:

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \qquad (166)$$

On peut maintenant évaluer la constante B et l'enlever de l'équation (165). Puisque nous avons fixé l'énergie au minimum, nous pouvons utiliser U_0 et r_0 pour représenter cette énergie et la distance d'équilibre. On trouve donc :

$$B = -\frac{AZ^+Z^-e^2 r^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n} \qquad (167)$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (168)$$

C'est l'équation de Born-Landé pour l'énergie réticulaire d'un composé ionique. Elle demande seulement la connaissance de la structure cristalline (pour choisir la valeur correcte de A) et la distance interionique, r_0. Ces deux données sont obtenues aisément à partir d'études de diffraction des rayons X.

L'exposant de Born dépend du type d'ion concerné, les gros ions ayant des densités électroniques relativement élevées et par conséquent des valeurs élevées de n. Pour la plupart des calculs, les valeurs généralisées suggérées par Pauling (tableau 8) sont suffisamment précises pour les ions ayant les configurations électroniques indiquées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau 8. Valeurs de l'exposant de Born, n.

Configuration de l'ion	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au	12

L'utilisation de l'équation (168) pour prédire l'énergie réticulaire d'un composé ionique peut être illustrée par l'exemple ci-dessous. Pour le chlorure de sodium, les différents facteurs sont:

A = 1,74756

N = $6{,}022.10^{23}$ paires d'ions.mol^{-1}; nombre d'Avogadro

$Z^+ = +1$, charge de l'ion Na^+

$Z^- = -1$, charge de l'ion Cl^-

e = $1{,}602.10^{-19}$C, charge de l'électron

π =3,14159

$\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}\,C^2J^{-1}m^{-1}$

$r_0 = 2{,}814.10^{-10}$ m

n = 8

Si nous effectuons le calcul, nous trouvons U_0 = -755 kJ/mol, que l'on peut comparer à la meilleure valeur expérimentale de -770 kJ/mol.

Pour des calculs plus exactes, il faut tenir compte aussi des forces d'attraction de Van der Waals qui résultent de la polarisabilité des ions. L'expression de l'énergie réticulaire devient alors:

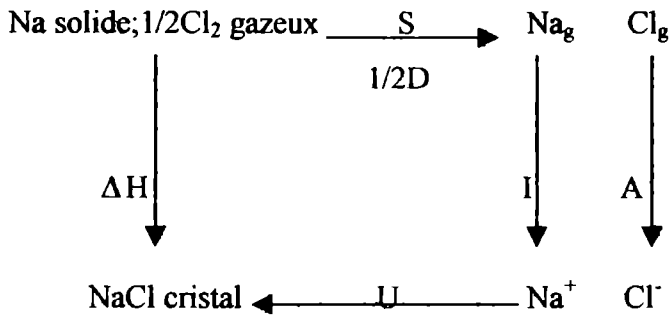
$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}(1-\frac{1}{n}) + C_0\frac{\alpha}{r_0^4} \qquad (169)$$

où α est la polarisabilité de l'anion et la constante C_0 est donnée par les termes positifs de la série de Madelung. Le premier terme de la rélation (169) est appelé *terme de Born* et le deuxième, *terme de Debye.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Une détermination directe n'a été faite que dans un petit nombre de cas; on a étudié directement l'équilibre $NaCl = Na^+ + Cl^-$ et on a combiné ces résultats avec ceux de la mesure de la tension de vapeur du chlorure de sodium solide.

On peut obtenir ces résultats indirectement au moyen du procédé dû à Haber et Born utilisant le cycle de transformations qui suivent dans le cas du NaCl.



où: - ΔH est l'énergie de formation (ou chaleur de formation) du chlorure de sodium solide à partir du sodium solide et du chlore gazeux;

- S est la chaleur de sublimation du sodium solide;
- D est la chaleur de dissociation du chlore gazeux;
- I est l'énergie d'ionisation des atomes de sodium;
- A est l'affinité électronique des atomes de chlore;
- U est l'énergie réticulaire

De ce cycle il s'ensuit que l'on a (valeurs absolues):

$$\Delta H = U + I + S + A + 1/2D$$

Toutes les valeurs du second membre sont connues et on peut donc comparer la valeur ainsi trouvée pour U_0 à celle que donne la formule (168).

Mais, pendant longtemps on a utilisé ce cycle pour avoir les valeurs de A (grandeur difficile à déterminer expérimentalement), en prenant pour U les valeurs calculées d'après la formule de Born-Landé.

Les valeurs de la chaleur de formation permettent d'apprecier le caractère ionique d'une liaison. Par exemple, pour $CaCl_2$ et pour $BaCl_2$, les valeurs calculées pour ΔH sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (190 Kcal/mol et 205 Kcal/mol , respectivement); ces composés sont donc ioniques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour $PtCl_2$, ΔH calculée = - 105 Kcal/mol, tandis que la valeur expérimentale est –34 Kcal/mol, ce qui signifie que ce composé n'est pas ionique.

Les propriétés des substances ioniques

Plusieurs propriétés distinguent les composés ioniques des composés covalents. Elles peuvent être liées simplement à la structure cristalline des composés ioniques, comme nous avons déjà vu, un réseau d'ions positifs et négatifs disposés de façon à maximiser les forces d'attraction entre les ions de charge opposée et à minimiser les forces de répulsion entre les ions de même charge.

1. Les composés ioniques ont des conductivités très faibles à l'état solide, mais conduisent très bien l'électricité à l'état fondu. Cette conductivité est attribuée à la présence d'ions, atomes porteurs de charges positives et négatives, qui sont libres de se déplacer sous l'influence d'un champ électrique. Dans le solide, les ions sont liés fortement dans le réseau et ne sont pas libres de migrer et de transporter un courant électrique.

2. Les composés ioniques ont des points de fusion et d'ébullition très élevés. Les liaisons ioniques sont très fortes et omnidirectionelles. Ce second point est très important; l'ignorer conduirait à penser que la liaison ionique est beaucoup plus forte que la liaison covalente- ce qui n'est pas le cas. On sait que des substances qui comportent des liaisons covalentes fortes et multidirectionnelles, comme le diamant, ont aussi des points de fusion très élevés. Le point de fusion élevé de chlorure de sodium, par exemple, résulte de fortes attractions électrostatiques entre les cations sodium et les anions chlorure et de la structure réticulaire dans laquelle chaque ion sodium attire six ions chlorure, chacun de ceux-ci attirant à son tour six ions sodium, etc... à travers tout le cristal (voir figure 35).

Ces températures croissent avec la charge du cation et au fur et à mesure que les rayons des cations diminuent. Il s'ensuit que le point d'ébullition, par exemple, dans le groupe des halogénures alcalins décroît quand le rayon des ions croît.

En fait, le point d'ébullition des fluorures décroît de LiF à CsF et de même le point d'ébullition des halogénures de chaque alcalin (excepté Cs) décroît du fluorure à l'iodure. Quand la charge croît, la volatilité et la fusibilité décroissent très fortement.

En examinant le groupe des chlorures, bromures et iodures, nous constatons que l'ordre est un peu différent et plus compliqué que celui des fluorures. Cette fois, ces ions possèdent une charge, mais en plus, sont *polarisables*. On va expliquer à la fin de ce chapitre qu'est-ce que c'est *la polarisation*. C'est à cause de ce phénomène que l'ordre des points

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'ébullition des iodures alcalins est tel que l'iodure de lithium présente justement la température d'ébullition la plus basse.

3. Les composés ioniques sont habituellement très durs, mais cassants. La dureté des substances ioniques découle naturellement des arguments ci-dessus, à ceci près que nous relions ici les attractions multivalents entre les ions avec leur séparation mécanique plutôt qu'avec leur séparation par l'énergie thermique. La tendance à la fragilité vient de la nature de la liaison ionique. Si on peut exercer une force suffisante pour déplacer légèrement les ions (par exemple, de la longueur d'une demi-maille dans NaCl), les forces d'attraction deviennent des forces de répulsion car des contacts cation-cation et anion-anion se produisent; le cristal vole alors en éclats. C'est ce qui explique les propriétés bien connues de clivage de nombreux minéraux.

4. Les composés ioniques sont souvent solubles dans des solvants polaires à permittivité élevée (constante diélectrique). L'énergie d'interaction de deux particules chargées est donnée par: $E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \varepsilon}$ où q^+ et q^- sont les charges, r est la distance qui les sépare et ε est la permittivité du milieu. La permittivité du vide, ε_0, est égale à $8{,}85.10^{-12}$ $C^2m^{-1}J^{-1}$. Pour les solvants polaires courants, les permittivités ont des valeurs nettement plus élevées. Par exemple, la permittivité vaut $7{,}25.10^{-10}$ $C^2m^{-1}J^{-1}$ pour l'eau.

Une autre façon d'examiner ce phénomène est de prendre en considération l'interaction entre le moment dipolaire du solvant polaire et celui des ions. Cette solvatation apporte une énergie considérable qui permet la rupture du réseau cristallin, ce qui serait autrement énergétiquement défavorable.

5. Comme la liaison ionique n'est pas dirigée dans l'éspace, cela entraîne des nombres de coordination élevés pour les composés prépondérant ioniques et aussi le fait que la notion de molécule n'a pas de sens. Lorsqu'on passe à des ions de charge plus élevée tels que Mg^{2+}, Al^{3+} le rayon décroît et le nombre de coordination diminue.

Caractère covalent des liaisons essentiellement ioniques

Polarisation des ions

Il est probable que toute liaison hétéronucléaire dont s'occupe le chimiste possède à la fois un caractère ionique et un caractère covalent. Nous parlons couramment de composé ionique ou de composé covalent selon que l'un de ces deux aspects prédomine. Cependant, dans de nombreux cas, il est avantageux de pouvoir dire quelque chose sur les situations

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

intermédiaires. Il y a en général deux façons de traiter la liaison iono-covalente. La méthode qui s'est montrée la plus efficace est de considérer la liaison comme covalente et d'examiner ensuite l'effet du déplacement de la charge d'un atome vers l'autre ou, une autre qui consiste à considérer que la liaison est ionique et à y introduire ensuite une certaine quantité de covalence. Cette seconde méthode a été défendue par K.Fajans dans sa *théorie du quanticule.* Cette théorie n'a pas trouvé sa place dans le répertoire du chimiste théoricien, essentiellement parce qu'elle ne conduit pas aux calculs quantitatifs que les autres théories ont développés. Malgré cela, les idées qualitatives contenues dans les "règles de Fajans" proposent une approche simple quoiqu'inexacte du problème du caractère covalent partiel des composés ioniques.

Fajans considère l'effet qu'un petit cation fortement chargé exerce sur un anion. Si l'anion est suffisamment grand et "mou", le cation est capable de le polariser, et le stade ultime de cette situation est la pénétration réelle du cation dans le nuage électronique de l'anion conduisant à une liaison covalente (mise en commun d'électrons) (Figure 36)

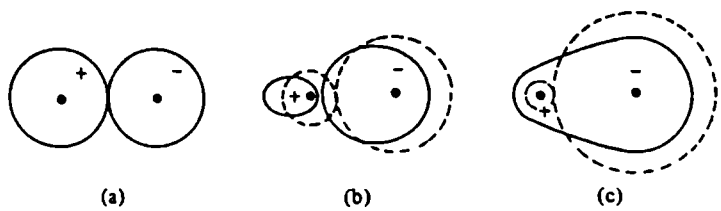


Figure 36. Les effets de la polarisation: a) paire d'ions idéale sans polarisaton; b) paire d'ions mutuellement polarisés; c) polarisation suffisante pour créer une liaison covalente. Les lignes en pointillé représentent les ions non polarisés hypothétiques.

Fajans suggère les règles suivantes pour estimer dans quelle mesure un cation peut polariser un anion et conférer ainsi un caractère covalent à la liaison. *La polarisation* est augmentée par:

1. *Un cation de charge élevée et de petite taille.* Les cations petits et très chargés exercent un plus grand effet de polarisation sur les anions que les cations gros et/ou monochargés. On exprime souvent cela par *le potentiel ionique* du cation $\phi = \frac{Z^+}{r}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour quelques ions simples, les potentiels ioniques sont les suivants (r en nm):

$Li^+ = 14$	$Be^{2+} = 48$	$B^{3+} = 120$
$Na^+ = 9$	$Mg^{2+} = 28$	$Al^{3+} = 56$
$K^+ = 7$	$Ca^{2+} = 18$	$Ga^{3+} = 49$

Il n'y a évidemment aucune raison qui impose de choisir Z/r plutôt que Z/r^2 ou que toute autre fonction qu'on pourrait suggérer, et les valeurs ci-dessus ont simplement un caractère évocateur. Pourtant la polarisation doit respecter de quelque manière une relation entre la charge et la taille, et les cations ayant des potentiels ioniques importants sont ceux qui ont tendance à se combiner à des anions polarisables pour donner des composés partiellement covalents. Les potentiels ioniques ci-dessus permettent de rationaliser une intéressante observation empirique signalée par les flèches: le premier élément d'une famille donnée du tableau périodique ressemble quelque peu au deuxième élément de la famille située à sa droite. Ainsi le lithium et le magnésium ont beaucoup de points communs et la chimie du béryllium ressemble de façon surprenante à celle de l'aluminium, malgré la différence entre les degrés d'oxydation préférés.

2. Un anion de charge élevée et de grande taille. La polarisabilité de l'anion dépend de sa "mollesse", c'est-à-dire de la déformabilité de son nuage électronique. L'augmentation de la charge comme l'augmentation de la taille diminue l'influence de la charge nucléaire de l'anion sur ce nuage électronique et augmente l'influence de la charge du cation. Les gros anions comme I^-, Se^{2-} et Te^{2-} et les anions fortement chargés comme As^{3-} et P^{3-} sont particulièrement prédisposés à la polarisation et au caractère covalent.

Une question surgit naturellement: que peut-on dire de la polarisation d'un gros cation par un petit anion? Bien que cela arrive, les résultats ne sont pas aussi spectaculaires que dans la situation inverse. Même lorsqu'il est gros, un cation ne peut pas être particulièrement "mou", car la charge cationique retient les électrons. De même un petit anion tend à polariser un cation, c'est-à-dire qu'il repousse les électrons de façon à mieux "voir" la charge nucléaire, mais ceci ne conduit pas à la formation d'une liaison covalente. Aucun exemple convaincant de polarisation inverse n'a été pas décrit.

3. *La configuration électronique du cation.* La forme simple du potentiel ionique ne prend en compte que la charge ionique nette en fonction de la taille. En réalité un anion ou une molécule polarisable subit un potentiel résultant de la charge totale diminuée de l'effet

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'écran dû aux électrons. Utiliser la charge ionique revient à admettre implicitement que l'effet d'écran des électrons restants est parafait, donc efficace à 100%. Cette supposition pose de sérieux problèmes pour les ions des métaux de transition, car ils possèdent un ou plusieurs électrons *d* qui blindent mal le noyau. Si l'on a deux ions de même taille et de même charge, celui qui aura une configuration électronique $(n-1)d^x ns^0$ (caractéristique des éléments de transition) sera plus polarisant qu'un cation ayant une configuration de gaz rare $(n-1)s^2(n-1)p^6 ns^0$ (métaux alcalins et alcalino-terreux, par exemple).

Les résultats de la polarisation. Les points de fusion et d'ébullition des composés de différents métaux constituent l'un des exemples les plus courants d'une covalence résultant de la polarisation. Si l'on compare les points de fusion de composés ayant le même anion et des cations de tailles différentes, on trouve $BeCl_2 = 405^0C$, $CaCl_2 = 782^0C$; pour des cations des charges différentes, nous avons NaBr = 747^0C, $MgBr_2 = 700^0C$, $AlBr_3 = 97,5^0C$; pour le même cation, mais des anions de tailles différentes, on trouve LiF = 845^0C, LiCl = 605^0C, LiBr = 550^0C, LiI = 449^0C; et pour des ions ayant même charge et même taille, l'effet de la configuration électronique est montrée par $CaCl_2 = 782^0C$, $HgCl_2 = 276^0C$. Il faut prendre garde de ne pas interpréter trop littéralement les points de fusion et d'ébullition comme des indicateurs du degré de covalence des liaisons puisqu'il y a de nombreux effets que la covalence qui y interviennent .

Un second domaine où se manifestent les effets de la polarisation est la solubilité des sels dans des solvants polaires comme l'eau. Considérons, par exemple, les halogénures d'argent, constitués d'un cation polarisant et d'un anion de plus en plus polarisable. Le fluorure d'argent, très ionique, est soluble dans l'eau, alors que le chlorure d'argent, moins ionique, n'est soluble dans l'eau qu'en présence d'ammoniac qui le complexe. Le bromure d'argent n'est qu'à peine soluble et l'iodure d'argent est insoluble même si l'on ajoute de l'ammoniac. On s'attend à ce que la covalence augmente du fluorure à l'iodure et on observe que la solubilité dans l'eau diminue.

Comme les points de fusion, la solubilité est un processus complexe, et des facteurs autres que la covalence interviennent.

L'enthalpie d'hydratation des ions est liée de très près à la solubilité. On a découvert qu'on peut relier les enthalpies d'hydratation des cations à leurs "rayons ioniques effectifs", par l'expression :

$$\Delta H = -69{,}500(Z^2 / r_{eff})kJ/mol \qquad (r_{eff} \text{ in pm}) \qquad (170)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ici la raison de cette corrélation est tout-à-fait évidente. Le paramètre r_{eff} est égal au rayon ionique plus une constante, 85 pm, qui est le rayon de l'atome d'oxygène de l'eau. r_{eff} est donc bien la distance interatomique dans l'hydrate, et on peut appliquer l'équation de Born-Landé pour l'énergie réticulaire.

On peut discerner une troisième conséquence de la polarisation- peut-être la plus importante- dans la longueur de liaison des halogénures d'argent. Si nous calculons ces longueurs en utilisant les rayons ioniques effectifs des éléments (se trouvant dans des tableaux), la précision décroît fortement dans l'ordre AgF>AgCl>AgBr>AgI (tableau 9):

Tableau 9. Les rayons ioniques pour quelques composés

Composé	$r^+ + r^-$	r_{exp}	Δ
AgF	248	246	-2
AgCl	296	277	-19
AgBr	311	289	-22
AgI	320	281	-39

Les rayons ioniques utilisés habituellemnt sont fondés sur les composés les plus ioniques, à savoir les fluorures et les oxydes pour les rayons des cations métalliques, et les halogénures alcalins pour les rayons des anions des autres halogénures. Le raccourcissement des longueurs des liaisons des halogénures d'argent doit être attribué à la polarisation et à la covalence.

En conclusion, on peut considérer les cristaux ioniques simplement comme un modèle électrostatique de réseaux d'ions constitués de sphères dures de charges opposées. Conceptuellement simple, ce modèle n'est pourtant pas tout-à-fait pertinent, et nous avons vu les modifications qu'il faut y apporter. Premièrement, la liaison n'est pas complètement ionique pour les composés allant des halogénures alcalins, pour lesquels l'hypothèse de l'existence d'ions est vraiment douteuse. Deuxièmement, l'hypothèse d'un réseau mathématique infini sans défauts est une simplification abusive. Comme c'est le cas pour tous les modèles, l'utilisation du modèle ionique n'implique pas nécessairement qu'il est "vrai", mais simplement qu'il est commode et utile; si l'on prend les précautions nécessaires et si l'on fait les corrections qui s'imposent, il a montré qu'il constituait une approche féconde.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2. LIAISON COVALENTE OU ATOMIQUE

Ce fut en 1916 que le chimiste G.N. Lewis a construit le modèle de la liaison covalente sur l'association de deux électrons localisés sur l'axe internucléaire.

Une liaison covalente est ainsi obtenue lorsque chaque atome engage un de ses électrons de valence pour former un doublet. Lewis admettait que cette mise en commun d'électrons s'effectuait de telle manière que l'enveloppe électronique externe de chacun des atomes liés prenne une configuration électronique d'un atome de gaz rare.

L'exemple le plus simple est celui des molécules diatomiques dont les deux atomes sont identiques: H_2, O_2, N_2, Cl_2, etc. On représente cette liaison covalente par deux points placés entre les symboles des deux atomes liés, ou, plus simplement, par un tiret figurant le doublet de liaison:

H:H ou H-H; Cl:Cl ou Cl-Cl

$H^{\cdot} \rightleftharpoons {\cdot}H \rightarrow H:H$ $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}{\cdot} \rightleftharpoons \dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \rightarrow :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$ ou $|\bar{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}} - \bar{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}|$

ou le cas d'une molécule formée par des atomes différents où le nuage électronique est attiré par l'atome le plus électronégatif:

$H:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$ ou $H - \dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:$

Deux atomes peuvent mettre en commun plus d'un doublet électronique. Ils s'unissent alors par une liaison double (deux doublets communs) ou triple (trois doublets communs). Par exemple, c'est le cas du monoxyde de carbone ou de l'azote:

$:\dot{C}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot}}\dot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}}: \rightarrow :C = \underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$ et $:\dot{N}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot}}\dot{N}: \rightarrow :N \equiv N:$

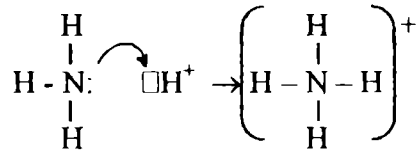
Dans ces cas, les deux liaisons n'ont pas de caractères identiques; en particulier, il y correspond des énergies de liaison différentes. On appelle l'une d'elles *liaison* σ et l'autre, ou les deux autres, *liaisons* π. On appelle de même, électrons σ et électrons π, les électrons qui assurent ces deux types de liaisons. La distinction entre ces liaisons sera faite plus tard, dans le cadre de la mécanique ondulatoire.

Il peut arriver que l'un de deux atomes qui se lient fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe (donneur) et l'autre le reçoit dans une case vide de sa couche externe (accepteur):

$A \square \overset{\curvearrowleft}{:}B \rightarrow A - B$

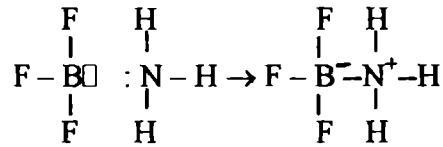
Exemple: formation de l'ion ammonium NH_4^+, à partir de l'ammoniac en présence d'un acide:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Donc, dans l'ion NH_4^+, la quatrième covalence s'appelle *de coordinance* ou *dative*, mais on sait que les quatre liaisons N – H sont indiscernables (identiques).

Un autre exemple: le trifluorure de bore, BF_3 et l'ammoniac NH_3, forment un "complexe" par coordinance:



Le composé formé est globalement neutre, puisqu'il résulte de la réunion de deux molécules neutres. Mais on peut faire figurer sur l'azote (donneur) une charge (+) et sur le bore (accepteur) une charge (-).

Les conditions de formation d'une liaison covalente sont donc clairement définies: les deux atomes doivent soit posséder tous deux, un électron impair, soit l'un, un doublet et l'autre, une case vide. La règle de base dite "règle de l'octet" n'est pas respectée ni même pour les éléments de la deuxième période.

Ainsi, il y a des éléments qui peuvent former des combinaisons stables même si autour d'eux n'existent pas huit électrons ($BeCl_2$, BCl_3, etc) ou bien d'autres éléments où l'octet est dépassé (PCl_5, SF_6, IF_7, etc). C'est pourquoi d'autres types de liaisons ont été proposées (liaison à un électron, à trois électrons) qui ne présentent maintenant qu'une importance historique.

Le modèle de Lewis est intéressant par sa simplicité. Il permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons, qui constituent les bases de toute analyse de la réactivité. Mais il ne se réfère qu'aux liaisons simples, doubles ou triples et s'avère mal adapté à la description des structures d'un type intermédiaire, comme celle du benzène, par exemple.

D'autre part, le modèle de Lewis n'apporte pas d'éléments de justification d'interprétation ou de prévision sur des points comme: l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement chimique entre les liaisons σ et π, l'équivalence constatée expérimentalement entre les quatre liaisons C – H du méthane, le paramagnétisme du dioxygène, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Seule, la mécanique quantique, par ses méthodes de calcul, a réussi d'élucider tous les problèmes concernant la liaison chimique.

La liaison chimique dans la mécanique ondulatoire

Dans le modèle ondulatoire l'idée fondamentale de Lewis selon laquelle une liaison est assurée par une paire d'électrons mise en commun entre deux atomes, est conservée. Mais l'état de ces électrons partagés est décrit selon le formalisme propre à la théorie ondulatoire: il leur est attribuée une fonction d'onde, ou *orbitale moléculaire,* comme il est attribuée une orbitale atomique aux électrons d'un atome.

Cette nouvelle théorie de la liaison nous amenera à porter un autre regard sur des questions que nous avons déjà rencontrées à propos du modèle de Lewis, comme la polarisation des liaisons, les liaisons multiples, la mésomérie et aussi d'introduire d'autres concepts comme celui d'hybridation des orbitales atomiques.

Dans cette théorie, la liaison chimique est traitée d'une manière unitaire, les deux types de liaison, ionique et covalente, étant considérées les cas extrêmes de la même liaison, savoir celle covalente polaire.

Nous allons tout d'abord montrer comment se pose le problème de la molécule en mécanique ondulatoire.

Les molécules sont constituées de noyaux et d'électrons, toutes particules en mouvement agissant les unes sur les autres. L'ensemble est décrit par une fonction d'onde dépendant des coordonnées x_i, y_i, z_i de chacune des particules i.

L'équation de Schrödinger de la molécule peut être mise sous la forme la plus générale:

$$\sum \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \Delta_i \Psi + (E - V_{nn} - V_{ne} - V_{ee})\Psi = 0$$

où m_i est la masse de la particule i, V_{nn} le potentiel d'interaction entre les noyaux, V_{ne} le potentiel d'interaction entre les noyaux et les électrons, V_{ee} le potentiel d'interaction entre les électrons, toutes ces interactions étant de nature électrostatique.

La résolution de cette équation nous donnerait les états énergétiques de la molécule. Les fonctions d'onde décriraient à la fois les mouvements des électrons et les mouvements des noyaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le problème ainsi posé est beaucoup trop compliqué. Cette méthode est difficile à utiliser même pour le système le plus simple, l'ion moléculaire H_2^+, et elle devient impracticable dès qu'on introduit un deuxième électron.

Il a fallu par suite renoncer à la méthode rigoureuse et avoir recours à des méthodes d'approximation.

On distingue essentiellement deux types de méthodes d'approximation:

-la méthode dite de Heitler et London ou *la méthode de la liaison de valence* (des doublets ou des paires électroniques);

-la méthode dite *des orbitales moléculaires* initiée par Hund et complétée par Mulliken et Hückel.

Nous allons maintenant esquiser le principe de chacune de ces méthodes et les résultats essentiels.

La méthode de la liaison de valence (MLV)

Historiquement la première molécule étudiée est celle de l'hydrogène H_2, par Heitler et London (1927). Ils ont étendu à cette molécule les calculs effectués en 1926 par Heisenberg pour l'atome d'hélium, qui est lui aussi un système à deux électrons, mais avec un seul noyau.

Le système représenté par la molécule d'hydrogène est constitué de deux protons et de deux électrons (figure 37).

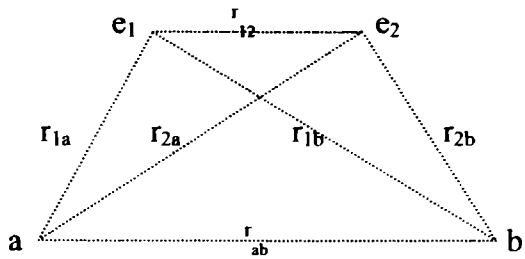


Figure 37 . Molécule d'hydrogène: a et b sont les protons; e_1 et e_2 sont les électrons

La fonction d'onde qui dépend des coordonnées de deux électrons doit satisfaire l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (171)$$

où l'hamiltonien du système s'écrit:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}[\Delta(1) + \Delta(2)] + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}}) \qquad (172)$$

On ne peut pas résoudre cette équation; c'est pourquoi il faut avoir recours à une méthode d'approximation.

A. Si l'on suppose que la distance r_{ab} entre les deux noyaux est grande et qu'on part de deux atomes éloignés dans leurs états normaux, chacun des électrons sera attaché à chacun des noyaux; il existe deux possibilités, selon que e_1 est attaché à **a** et e_2 est attaché à **b** ou e_1 est attaché à **b** et e_2 à **a**. Si e_1 est attaché à **a** et e_2 à **b**, les deux termes importants sont ceux en e^2/r_{1a} et e^2/r_{2b}. L'équation à résoudre est alors simple, puisque l'hamiltonien peut être écrit sous forme: $\hat{H} = 2\hat{H}_0$ et l'on trouve que l'énergie du système est: $E = 2E_0$.

Le résultat sera le même si l'électron e_1 était attaché au noyau **b** et l'électron e_2 au noyau **a**. Au total, deux fonctions d'onde satisfont les conditions du problème et l'on dit qu'il y a *dégénérescence d'échange*. Les deux fonctions sont:

$$\psi_{12} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \quad \text{et} \quad \psi_{21} = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \qquad (173)$$

La fonction d'onde orbitale peut être écrite sous la forme de deux combinaisons linéaires des fonctions ψ_{12} et ψ_{21}:

$$\psi_+ = C_+[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \qquad (174)$$

$$\psi_- = C_-[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \qquad (175)$$

la première fonction d'onde orbitale étant symétrique, et la deuxième antisymétrique.

La fonction d'onde totale (qui est le produit d'une fonction orbitale et une fonction de spin) doit être antisymétrique.

En notant par α la fonction de spin qui correspond au spin s = 1/2 et par β la fonction de spin qui correspond à s = -1/2, on a trouvé qu'il y a quatre fonctions de spin pour le système de deux électrons de la molécule d'hydrogène:

$\alpha(1)\alpha(2)$; $\beta(1)\beta(2)$; $[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$ qui sont symétriques et

$[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ qui est antisymétrique.

Pour obtenir la fonction d'onde totale, il faut donc considérer:

-le produit de la fonction d'onde orbitale ψ_+ (symétrique) par la fonction de spin antisymétrique;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-le produit de la fonction d'onde orbitale ψ_- (antisymétrique) par chacune de trois fonctions de spin symétriques.

B. En première approximation on a considéré que la distance qui sépare les deux noyaux est si grande que les deux atomes peuvent être considérés comme deux systèmes séparés. On fait ensuite décroître la distance entre les noyaux et il faut tenir compte des termes de l'hamiltonien qui dans le calcul précédent avaient été négligés:

$$\hat{H}_1 = -\frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} \qquad (176)$$

On trouve que tout se passe comme si apparaissait un phénomène nouveau, l'échange continuel des électrons entre les deux noyaux. Cet échange est négligeable si la distance r_{ab} est grande.

L'énergie du système sera:

$$E = 2E_0 + E_1 \qquad (177)$$

On peut calculer la valeur approchée de E_1, en utilisant la relation: $A = \frac{\int \psi^* A \psi dv}{\int \psi^* \psi dv}$

ou $A = \int \psi^* A \psi dv$ si la fonction d'onde est normée.

On a alors:

$$E_1 = \iint \psi_\pm^* H_1 \psi_\pm dv_1 dv_2 \qquad (178)$$

$$E_1 = \iint C_+^2 [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \hat{H}_1 [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] dv_1 dv_2 =$$

$$= C_+^2 \Big[\iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \hat{H}_1 \varphi_a(1)\varphi_b(2) dv_1 dv_2 + \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1) \hat{H}_1 \varphi_a(1)\varphi_b(2) dv_1 dv_2 + \Big|$$

$$+ \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \hat{H}_1 \varphi_a(2)\varphi_b(1) dv_1 dv_2 + \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1) \hat{H}_1 \varphi_a(2)\varphi_b(1) dv_1 dv_2 \Big] =$$

$$= C_+^2 [2K + 2J] \qquad (179)$$

où on a noté:

$$K = \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \hat{H}_1 \varphi_a(1)\varphi_b(2) dv_1 dv_2 = \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1) \hat{H}_1 \varphi_a(2)\varphi_b(1) dv_1 dv_2$$

ou, en général: $K = \int \psi_i \hat{H} \psi_i dv \qquad (180)$

$$J = \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \hat{H}_1 \varphi_a(2)\varphi_b(1) dv_1 dv_2 = \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1) \hat{H}_1 \varphi_a(1)\varphi_b(2) dv_1 dv_2$$

ou, en général: $J = \int \psi_i \hat{H} \psi_j dv \qquad (181)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'intégrale K est dite *coulombienne* et correspond à l'énergie d'interaction électrostatique.

L'intégrale J est appelée *intégrale d'échange*, elle étant liée à la possibilité d'échange des électrons.

En utilisant la fonction orbitale antisymétrique, on obtient pour l'énergie E_1:

$$E_1 = C_-^2(2K - 2J) \tag{182}$$

Les constantes C_+ et C_- peuvent être déterminées en posant la condition que la fonction orbitale soit normée:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C_+^2\left[(\varphi_a(1)\varphi_b(2))^2 + (\varphi_a(2)\varphi_b(1))^2 + 2\varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_a(2)\varphi_b(1)\right]dv = 1 \tag{183}$$

Si on note: $S = \int \varphi_a(1)\varphi_b(2)dv = \int \varphi_a(2)\varphi_b(1)dv$, on obtient: (184)

$$C_+^2(1+1+2S^2) = 1; \quad C_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}$$

S est appelée *intégrale de recouvrement.* Sa valeur absolue est toujours inférieure à 1, puisque la valeur maximale est atteinte pour le recouvrement d'une orbitale avec elle-même, ce qui définit sa norme. Alors, l'énergie totale du système prend pour valeurs:

$$E^{\pm} = 2E_0 + E_1^{\pm} = 2E_0 + \frac{K \pm J}{1 \pm S^2} \tag{185}$$

On voit qu'on trouve finalement deux fonctions d'onde comme solutions du problème.

Pour l'une, la fonction d'onde spatiale est symétrique et la fonction de spin est antisymétrique (Ψ_+), l'énergie correspondante étant égale à :

$$E^+ = 2E_0 + \frac{K + J}{1 + S^2} \tag{186}$$

Il y a une seule fonction d'onde qui correspond à cette valeur de l'énergie; il s'agit donc d'un état de singulet.

Pour l'autre, la fonction d'onde orbitale est antisymétrique et la fonction de spin est symétrique; il y a trois fonctions de spin symétriques: il s'agit donc d'un état de triplet, l'énergie correspondante à cet état étant égale à:

$$E^- = 2E_0 + \frac{K - J}{1 - S^2} \tag{187}$$

La variation de l'énergie en fonction de la distance r_{ab} est représentée dans la figure 38.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

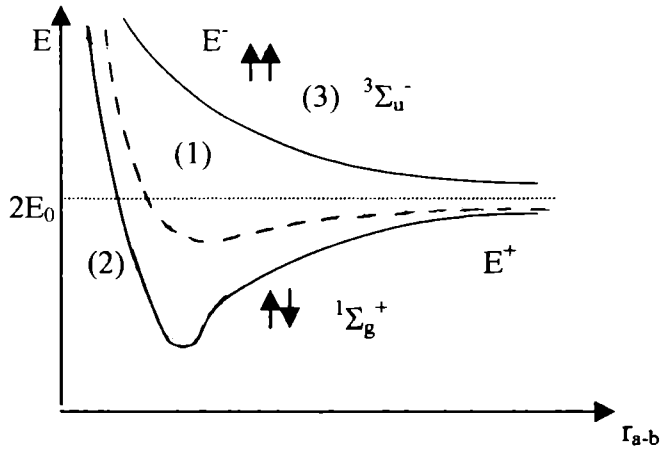


Figure 38. Variation de l'énergie de la molécule d'H_2 avec la distance r_{ab}

La courbe en pointillée (1) donne la variation de l'énergie potentielle du système de deux atomes normaux d'hydrogène en ne tenant compte que des actions purement coulombiennes; on n'observe qu'un léger minimum qui ne suffirait pas à justifier l'existence d'une molécule stable. La courbe (2) donne la variation de l'énergie potentielle correspondant à la fonction d'onde ψ_+; on observe cette fois un minimum très accentué justifiant l'existence d'une molécule stable. La courbe (3) donne l'énergie potentielle correspondant à la fonction d'onde ψ_-; cet état correspond à la séparation de deux atomes. Il ne peut donc avoir que de répulsion dans l'état de triplet. Ainsi, l'état de singulet correspond seul à l'existence d'une molécule stable, les électrons ayant nécessairement des spins opposés.

Les calculs montrent que dans l'état de singulet, les électrons s'accumulent entre les noyaux, tandis que dans l'état de triplet ils sont au contraire repoussés en dehors de l'espace entre les noyaux. La variation de l'énergie correspondant au minimum dans l'état de singulet mesure la stabilisation qui résulte du passage des atomes séparés à la molécule; c'est *l'énergie de formation* de la molécule d'hydrogène.

Les calculs de Heitler, London et Sugiura ont donné une énergie de liaison égale à 67% de la valeur expérimentale (102,6 Kcal/mol).

Le traitement complet effectué par Jannes et Coolidge (1933) donne une valeur s'accordant complètement à celle expérimentale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La méthode d'approximation de Heitler et London conduit donc à considérer une résonance entre les deux structures:

$$\text{I} \quad H_a^1 \bullet \ \bullet H_b^2 \qquad\qquad \text{II} \quad H_a^2 \bullet \ \bullet H_b^1$$

Indépendamment de la structure H:H, il faut aussi envisager deux structures ioniques:

$$\text{III} \quad H_a^- : \ H_b^+ \qquad\qquad \text{IV} \quad H_a^+ \ : H_b^-$$

Mais ces structures ne contribuent que faiblement à l'état global. Pauling a calculé que la résonance entre les structures III et IV donnent une contribution de 5% à l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène.

Types de covalence dans la méthode de la liaison de valence

Similaire à la molécule d'hydrogène, on peut interpréter la liaison covalente pour d'autres molécules comme résultat du recouvrement des orbitales atomiques contenant des électrons non-appariés.

Dans la méthode de la liaison de valence les molécules polyatomiques sont considérées comme formées d'une suite de liaisons indépendantes, résultant chacune du recouvrement de deux orbitales atomiques, comme dans une molécule diatomique. Cette façon de découper une molécule en "tranches" correspondant chacune à une orbitale moléculaire localisée, se justifie par le fait que les liaisons d'une molécule sont effectivement, au moins en première approximation, assez indépendantes les unes des autres.

Comme on a déjà vu, la molécule d'hydrogène se forme par le recouvrement de deux orbitales atomiques de type s. Pour une fonction d'onde d'un électron dans l'état s, ayant la symétrie sphérique, il n'y a naturellement pas de directions privilégiées. Mais pour les orbitales p et d, on peut disposer les orbitales de plusieurs façons, dont certaines conduisent à un recouvrement positif et d'autres à un recouvrement négatif, d'autres encore à un recouvrement nul (Figure 39). La liaison ne peut se produire que lorsque le recouvrement est positif. Donc, pour que les molécules se forment, il faut que la densité électronique soit maximale sur l'axe qui lie les noyaux. Une telle liaison s'appelle *liaison* σ.

Dans les cas représentés dans la figure 39, les orbitales moléculaires formées possèdent de symétrie de révolution autour de l'axe qui lie les noyaux. Ces orbitales moléculaires ainsi formées sont appelées, elles aussi, *orbitales* σ. La zone de recouvrement

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

peut être importante et les liaisons σ sont stables. En raison de la symétrie axiale de ces orbitales moléculaires, les deux atomes liés gardent la possibilité de tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de la liaison. Dans les orbitales s, le signe de la fonction d'onde est partout le même (sauf dans les petites régions intranodales pour n>1), et il est facile d'harmoniser le signe des fonctions d'onde pour obtenir un recouvrement positif. Mais avec les orbitales p ou d, on peut disposer les orbitales de plusieurs façons, dont certaines conduisent à un recouvrement positif (S>0), d'autres à un recouvrement négatif (S<0), d'autres encore à un recouvrement nul (S=0) (Figure 39).

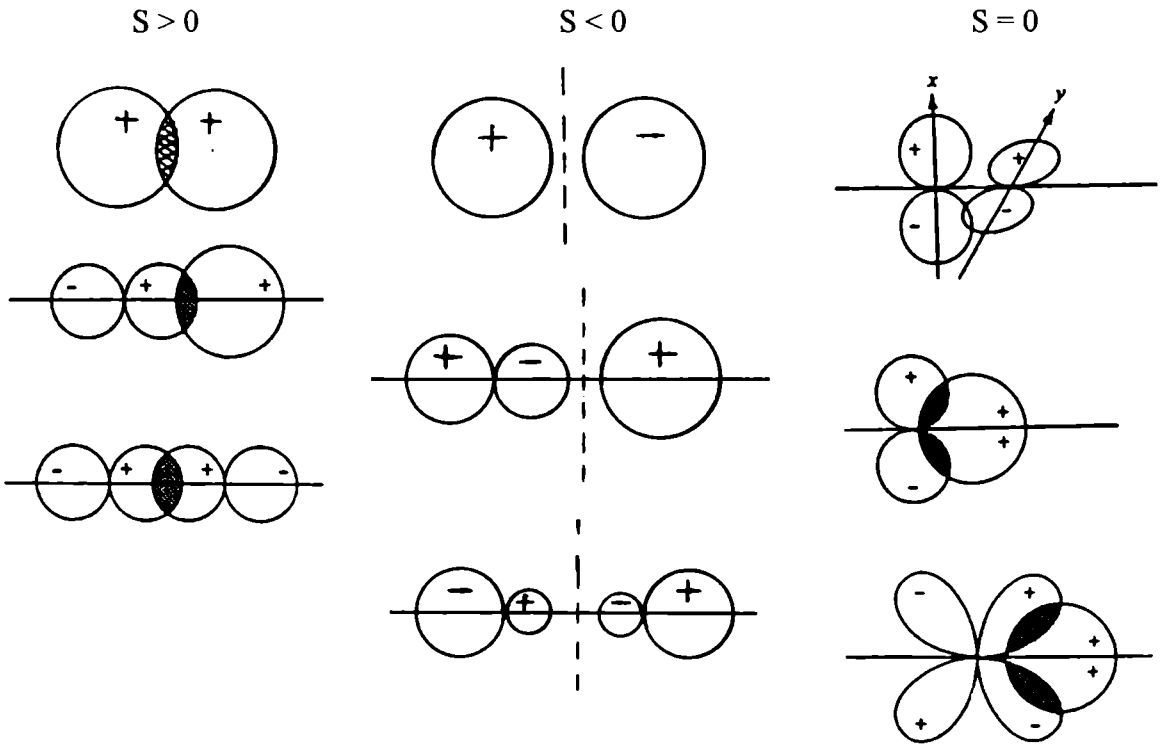


Figure 39 . Les modes de formation d'une liaison σ

S'il y a un recouvrement latéral de deux orbitales p ou d, il se forment des liaisons π (figure 40).

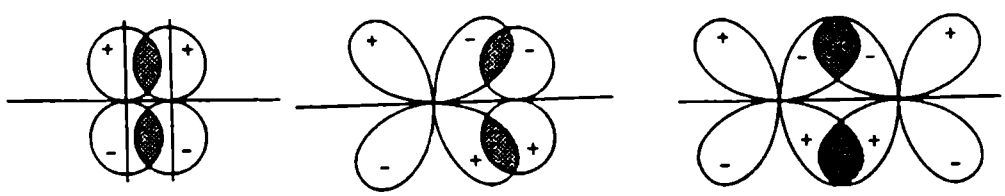


Figure 40. La formation d'une liaison π

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ces liaisons sont relativement faibles, car le recouvrement est peu important. Il y a lieu, en effet, dans une région de faible densité électronique des orbitales atomiques. En raison de l'absence de symétrie axiale des orbitales moléculaires, les liaisons π ne permettent pas la rotation l'un par rapport à l'autre des deux atomes liés.

L'orientation des liaisons σ détermine la géométrie de la molécule, tandis que la présence de la liaison π renforce la liaison et immobilise la molécule.

Dans la formation des molécules par liaison σ il y a deux principes qui doivent être respectés: *le principe du recouvrement maximum et le principe de la valence dirigée.*

Comme on a suggéré pour la première fois Pauling, la liaison se forme de telle sorte que le dit recouvrement des orbitales atomiques soit maximum. De plus, la liaison formée par une orbitale donnée peut tendre à se faire dans la direction dans laquelle la densité électronique est la plus concentrée.

Nous avons vu que les différentes orbitales atomiques peuvent différer entre elles non seulement par la probabilité de présence de l'électron à une distance donnée du noyau, mais aussi par la distribution angulaire.

Les orbitales s, par exemple, ont une symétrie sphérique, tandis que les orbitales p ont une symétrie axiale; elles sont donc beaucoup plus concentrées dans des directions privilégiées. La conséquence est que, si un même atome est susceptible de se lier à plusieurs atomes au moyen d'électrons p, les liaisons doivent se former approximativement à l'angle droit l'une par rapport aux autres. Par exemple, dans le cas de la molécule d'hydrogène sulfuré, H_2S, où les liaisons sont à peu près purement covalentes, l'angle valenciel observé est 92^0. De même pour les composés hydrogénés du sélénium et du tellure où les angles sont de 91^0 et respectivement $89,5^0$. Pour les composés hydrogénés du $15^{ème}$ groupe (l'ancien groupe 5), l'angle de valence est approché de 90^0 seulement pour PH_3, AsH_3, SbH_3. Pour la molécule d'eau, aussi que pour l'ammoniac la structure rectangulaire n'est plus respectée.

On voit donc que le principe de la valence dirigée n'est valable que pour un petit nombre de molécules.

L'hybridation des orbitales atomiques

Lorsqu'un atome forme deux ou plusieurs liaisons, celles-ci forment entre elles des angles déterminés, dont la valeur est connue par l'expérience. Mais si l'on prend comme base de référence les orbitales atomiques normales on constate une différence entre la théorie et la réalité.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Voyons, par exemple, le cas de l'atome de carbone. Dans l'état fondamental, les quatre électrons sont distribués suivant un doublet de plus basse énergie (2s) et deux électrons célibataires dans deux orbitales 2p. On attendrait donc CH_2 comme composé de l'hydrogène avec une structure analogue à celle de l'eau. Mais néanmois le carbone est surtout tétravalent. Comment peut-on expliquer cela?

D'autres configurations électroniques sont possibles en plus de celle mentionnée ci-dessus; l'une, dans laquelle les électrons tous célibataires, sont distribués sur l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p. Ainsi le carbone est tétravalent. Il pourra réagir dans cet état si l'énergie nécessaire pour faire passer l'atome de l'état divalent à l'état tétravalent trouve une compensation suffissante dans l'énergie supplémentaire des deux nouvelles liaisons.

Mais cette hypothèse ne suffit pas pour conduire au carbone tétraédrique; en effet il y aurait ainsi trois liaisons par des orbitales p et une liaison par une orbitale s; les premières trois liaisons devraient être à angle droit les unes par rapport aux autres, tandis que la dernière devrait être plus faible et non-dirigée.Cela ne ressemble pas au modèle tétraédrique de Le Bell et van't Hoff, suivant lequel les quatre liaisons du carbone sont équivalentes et dirigées du centre vers les sommets d'un tétraèdre régulier.

Pour expliquer l'orientation tétraédrique des quatre valences du carbone, Pauling et Slater ont combiné entre elles linéairement les fonctions d'onde correspondant à chacune des orbitales 2s, $2p_x$ et $2p_z$:

$$a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}$$

de manière à trouver quatre nouvelles fonctions d'onde également solutions de l'équation de Schrödinger, qui s'étendent aussi loin possible dans l'éspace. Ce procédé est appelé *l'hybridation des orbitales.*

La condition de recouvrement maximum des fonctions d'onde les a conduit à adopter comme solutions les fonctions suivantes:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z})$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z})$$

Ces quatre fonctions d'onde correspondent à quatre orbitales hybrides sp^3, de même énergie et de même forme. Dans la figure 41 est présentée la dépendance angulaire d'une orbitale hybride. Quelque soit le type d'hybridation, la forme d'une orbitale hybride reste la même: deux lobes inégaux. La conséquence est qu'une orbitale hybride peut recouvrir fortement l'orbitale d'un autre atome conduisant aux énergies de liaison maximales, plus fortes que celles des orbitales p non-hybridées.

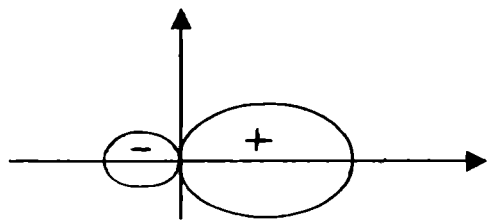


Figure 41. La forme d'une orbitale hybride

Les quatre orbitales hybrides sp^3 sont orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier, faisant entre elles des angles de $109^028'$. La direction de la liaison constitue pour l'orbitale un axe de symétrie, les rotations des atomes autour de cet axe sont possibles et l'on justifie ainsi la libre rotation des atomes de carbone dans des molécules de hydrocarbures saturés.

Voila quelques types d'hybridation impliquant les orbitales s, p et d.

L'hybridation sp^3 ou tétraédrique

La molécule de méthane CH_4 et l'ion isoélectronique ammonium NH_4^+ sont des espèces dont on rend compte de la structure à l'aide d'une hybridation sp^3 des orbitales atomiques de l'atome de carbone et respectivement de l'atome d'azote.

Dans la molécule de méthane, l'atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes d'hydrogène (Figure 42).

Chaque orbitale hybride sp^3 d'un atome de carbone se combine avec l'orbitale 1s d'un atome d'hydrogène, les quatre liaisons C-H ayant les mêmes caractéristiques.

La géométrie de l'ion ammonium NH_4^+ est identique à celle de CH_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

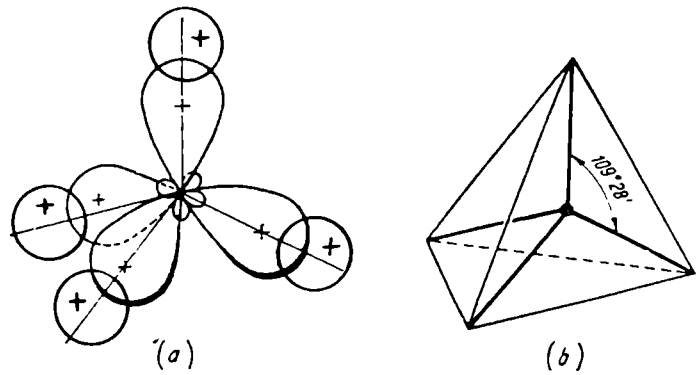


Figure 42. La molécule de CH_4

La molécule d'ammoniac peut, apparement sans problèmes, se construire à partir de la configuration électronique normale de l'atome d'azote; l'utilisation des trois orbitales 2p assure le caractère identique des trois liaisons N-H. Mais ces liaisons devraient faire des angles de 90^0, or l'angle réel est 107^0. À cause de doublet électronique non-liant qui se trouve sur une orbitale hybride sp^3 de l'azote et qui est attiré plus vers lui que les autres doublets électroniques impliqués dans des liaisons N-H, la géométrie de la molécule n'est plus un tétraèdre régulier. Les angles HNH sont ainsi inférieurs à $109^028'$, en fait 107^0 et la géométrie est une pyramide triangulaire (Figure 43 a).

La molécule d'eau peut être décrite aussi à l'aide d'une hybridation sp^3, mais cette fois-ci, il y a deux doublets électroniques non-liants et l'angle HOH est en conséquence encore plus petit, à savoir, $104^030'$ (Figure 43 b).

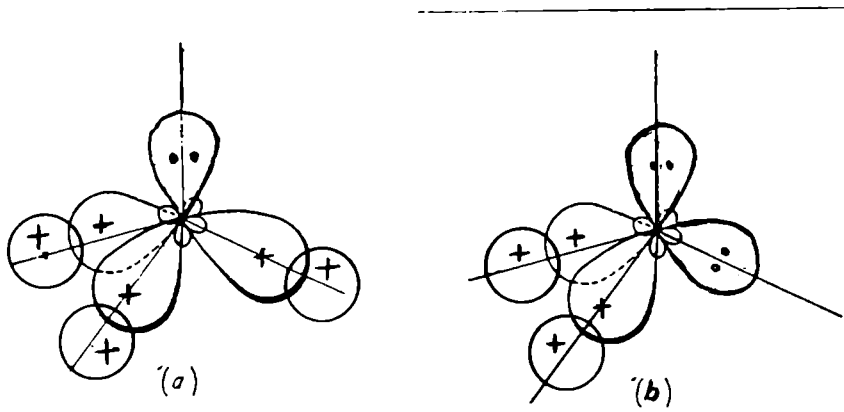


Figure 43. Les molécules de l'ammoniac (a) et de l'eau (b)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hybridation sp^2 ou trigonale

La combinaison linéaire des orbitales atomiques s, p_x et p_y d'un atome conduit à trois orbitales hybrides sp^2, chacune d'elles présentant 1/3 de caractère s et 2/3 de caractère p. Elles sont dirigées suivant trois axes du plan xOy faisant entre eux des angles de 120^0. L'orbitale p_z, non-hybridée, est perpendiculaire à ce plan (Figure 44).

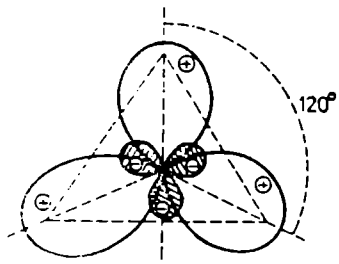
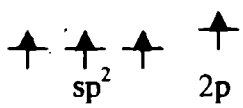


Figure 44. L'orientation des orbitales hybrides sp^2

L'atome de bore a trois électrons dans la couche externe: $2s^22p^1$. Les trois liaisons qu'il forme sont équivalentes; cela signifie que les orbitales sont hybridées pour donner trois orbitales dont les axes sont coplanaires et forment entre eux l'angle de 120^0. C'est le cas de BH_3, BCl_3, BF_3, $B(CH_3)_3$, etc.

Dans l'éthylène $H_2C{=}CH_2$ chaque atome de carbone forme quatre liaisons (trois liaisons σ et une liaison π) qui l'unissent à trois autres atomes, dans trois directions coplanaires faisant entre elles des angles voisins de 120^0. Dans la figure 45 on peut voir comment cette molécule peut se construire à partir de deux atomes de carbone dans l'état de valence IV et dans l'état d'hybridation sp^2, c'est-à-dire dans la configuration électronique suivante:



L'orbitale 2p non-hybridée, qui était vacante dans le bore, est ici occupée par un électron célibataire. Deux orbitales hybrides, en se recouvrant coaxialement, donnent une liaison σ entre les deux atomes de carbone. C'est une liaison forte, car le recouvrement s'effectue dans une région de forte densité électronique. Les deux orbitales 2p non-hybridées

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

donnent, par recouvrement latéral, une liaison π. Elle est moins forte que la liaison σ, car le recouvrement a lieu dans une région de faible densité électronique.

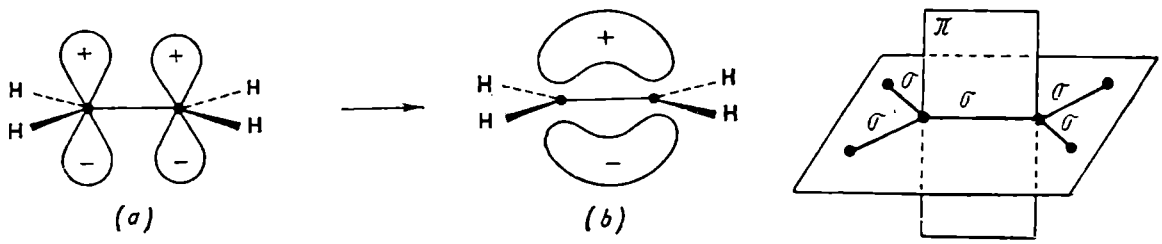


Figure 45. La structure de la molécule d'éthylène

Enfin, les quatre liaisons C-H sont assurées par un recouvrement des orbitales 1s des atomes d'hydrogène avec les deux orbitales hybrides encore disponibles sur chaque carbone.

Le recouvrement de deux orbitales 2p n'est possible que si leurs axes Oz sont parallèles et ceci a deux conséquences: d'une part, les quatre liaisons C-H et la liaison C-C sont dans un plan, donc la molécule est plane; d'autre part, l'existence de la liaison π supprime la possibilité de rotation des deux atomes de carbone l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de leur liaison.

On rencontre la même hybridation dans les ions CO_3^{2-}, NO_3^-, etc.

L'hybridation sp ou digonale

La combinaison des orbitales atomiques s et p_z conduit à deux orbitales atomiques hybrides à 180^0 l'une de l'autre, appelées orbitales sp. Les orbitales p_x et p_y non-hybridées sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires à l'axe des orbitales hybrides sp (Figure 46).

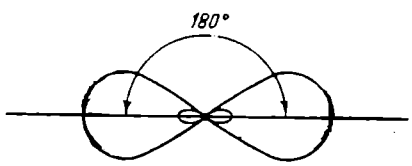


Figure 46. L'orientation des orbitales hybrides sp.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hybridation sp correspond toujours à l'alignement des deux doublets électroniques en cause; cela conduit à trois atomes alignés lors de l'établissement des liaisons.

La molécule de BeH_2 est linéaire; c'est pourquoi qu'on admet une hybridation sp des orbitales de béryllium, occupées, chacune d'elles, par un électron. Ces orbitales forment deux liaisons σ avec deux orbitales 1s provenant de deux atomes d'hydrogène (Figure 47).

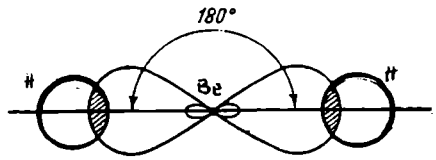
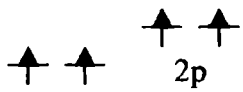


Figure 47. La molécule de BeH_2

Ce type d'hybridation on le trouve aussi dans: HCN, $(CN)_2$, CO_2, N_2, etc.

Dans l'acétylène H-C≡C-H, chaque atome de carbone forme deux liaisons σ et deux liaisons π, et se trouve lié à deux voisins. La molécule est linéaire. La structure électronique de cette molécule peut être décrite à partir de deux atomes de carbone dans l'état d'hybridation sp, de configuration électronique:



sp

Le recouvrement coaxial de deux orbitales hybrides fournit une liaison σ et la présence de deux orbitales 2p sur chaque carbone, présentant deux par deux des axes parallèles, permet la formation de deux liaisons π. Leurs plans nodaux sont orthogonaux, leur intersection se confondant avec l'axe C-C (Figure 48).

On voit donc que chaque atome de carbone forme deux types de liaisons σ: l'une avec l'autre atome de carbone impliquant des orbitales hybrides sp et l'autre, avec un atome d'hydrogène qui a une orbitale s.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

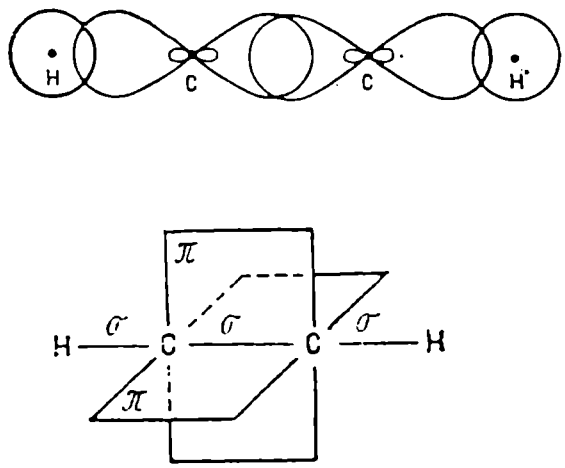
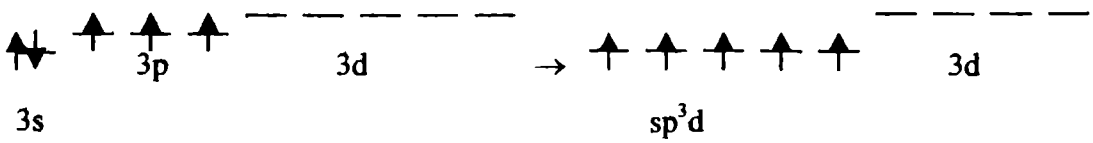


Figure 48. La structure de la molécule C_2H_2

L'hybridation sp^3d

La valence normale du phosphore est trois, comme pour l'azote (PH_3, PCl_3). Cependant, par déplacement d'un électron 3s dans une orbitale 3d, il résulte la possibilité de former, contrairement au cas de l'azote, une configuration électronique ayant cinq électrons non-appariés, qui occupent cinq orbitales hybrides sp^3d:



On rencontre ce cas dans PCl_5, PBr_5, dans lesquels une bipyramide triangulaire peut résulter de cette hybridation (Figure 49).

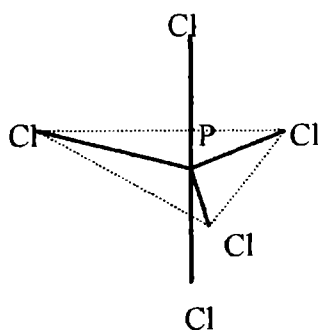
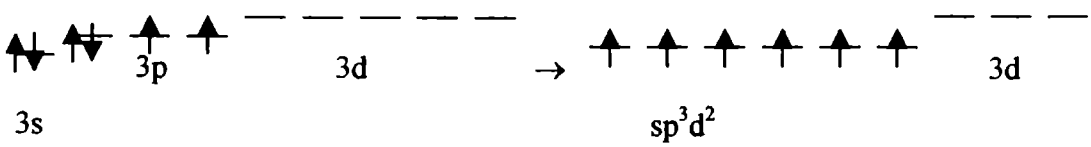


Figure 49. Structure de PCl_5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'hybridation sp^3d^2

Une orbitale s, trois orbitales p et deux orbitales d (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) peuvent se combiner linéairement en formant six orbitales hybrides sp^3d^2, orientées du centre vers les sommets d'un octaèdre régulier. La molécule SF_6, par exemple, a une telle structure, avec l'atome de soufre au centre et les atomes de fluor, aux sommets (Figure 50). Dans ce cas, il y a un déplacement d'un électron 3s et d'un électron 3p dans les orbitales 3d:



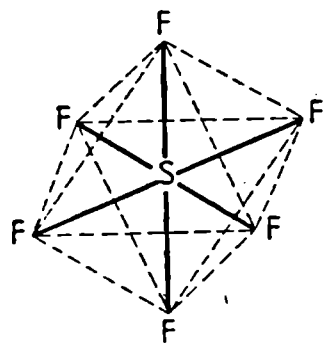


Figure 50. La structure de la molécule SF_6

L'ion PF_6^- présente le même type d'hybridation et la même géométrie.

Liaisons σ et π délocalisées

Résonance entre les configurations de valence (structures) ou mésomérie

L'idée de résonance des liaisons conjuguées est typiquement liée à la méthode d'approximation de la liaison de valence. Elle a été d'abord développée sur les systèmes moléculaires les plus simples, H_2^+ et H_2. La fonction d'onde qui doit décrire les électrons de ces molécules était alors établie par la combinaison des fonctions qui décrivaient des configurations séparées. Ces configurations se distinguent l'une de l'autre par l'échange

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(spatial) de l'électron entre les noyaux pour H_2^+ et l'échange des électrons l'un avec l'autre pour H_2.

Cette multiplicité de configurations électroniques ne se produit pas seulement dans la liaison de deux atomes, mais aussi dans de nombreux cas où l'on peut donner, pour la molécule complète, plusieurs formules électroniques qui représentent des configurations électroniques différentes.

Contrairement aux structures atomiques, les configurations électroniques distinctes n'ont pas réellement de signification physique.

L'état stationnaire, c'est-à-dire l'état réel susceptible d'investigations physico-chimiques ne peut se représenter que par une combinaison de toutes les configurations, avec certaines restrictions, les contributions des diverses configurations étant variables. De nombreuses propriétés, telles que les longueurs des liaisons et les distributions des charges, ont des valeurs comprises entre celles qu'on attendrait pour chaque configuration prise isolément. Cependant l'énergie est toujours plus basse que pour une configuration isolée distincte. L'énergie de résonance (E.R) est la différence entre l'énergie de l'état stationnaire et celle que l'on calcule pour la configuration de plus basse énergie.

La résonance n'a lieu que si une transition d'une configuration électronique à une autre est possible en principe. Conformément aux résultats de la mécanique ondulatoire, il faut pour cela que les configurations possèdent le même caractère de symétrie. En particulier, il faut qu'elles possèdent le même nombre de spin d'électrons non-appariés. Ainsi, les états liants et anti-liants ne peuvent être en résonance. Il en est de même des états singulet et triplet de la molécule H_2.

L'énergie de résonance est maximale dans le cas de deux configurations d'énergie égale. Seules les configurations dont l'énergie n'est pas trop différente de celle de la configuration d'énergie la plus basse pourront fournir une contribution importante à l'état stationnaire.

L'exemple le plus important est la molécule de benzène et, en général, les hydrocarbures aromatiques.

La résonance n'est pas rare, non plus en chimie inorganique.

Dans les ions nitrate et carbonate à symétrie ternaire, le raccourcissement des liaisons indique une résonance comme on voit dans la figure 51.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

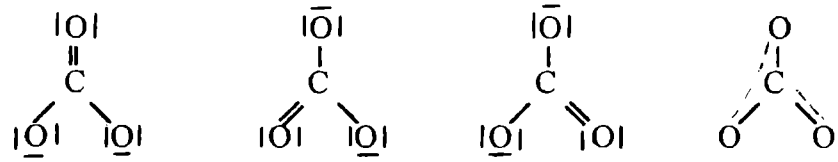


Figure 51. La délocalisation de la liaison π dans l'ion CO_3^{2-}

La structure réelle de ces espèces ioniques est appelée *hybride de résonance* et elle est obtenue si on prend en considération une délocalisation sur tous les atomes constituants.

De même, on peut discuter les molécules d'ozone, de dioxyde de carbone, de dioxyde de soufre où on constate la même longueur des liaisons pour chaque molécule (figure 52).

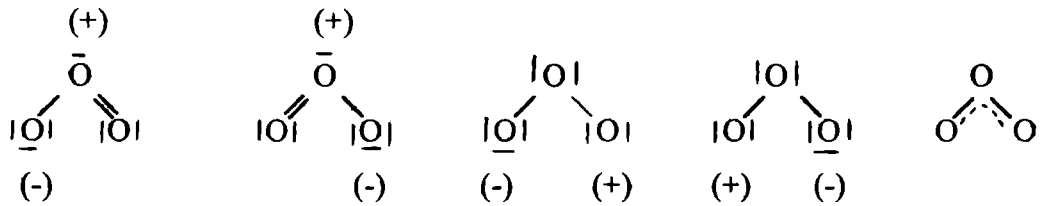


Figure 52. Les structures en résonance pour l'ozone

Les quatre configurations apportent leur contribution si bien que la distance O – O est comprise entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double (1,10 – 1,45Å).

Les éléments du 13ème groupe (B, Al, Ga, In) ayant un nombre insuffisant d'électrons dans la couche de valence pour aquérir la configuration d'octet, forment certains composés très instables, comme BH_3, $AlCl_3$, etc.

Mais on a constaté que la molécule de BH_3 a une grande capacité de se dimériser en se stabilisant sous forme de B_2H_6 où on admet une délocalisation d'une liaison σ sur trois centres. La structure de B_2H_6 généralement acceptée maintenant est une structure en pont (Y.Syrkin et M.E.Dyatkina) (figure 53).

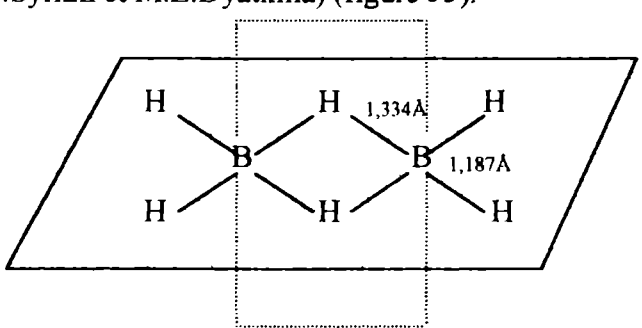


Figure 53. La structure de B_2H_6

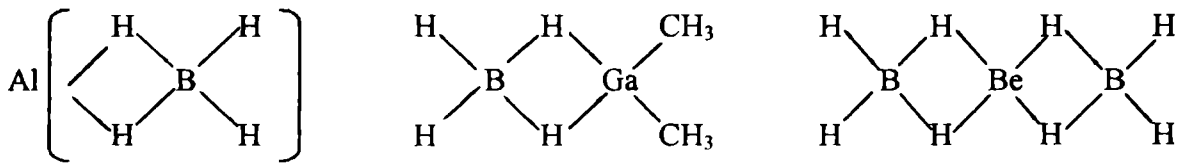
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le quatrilatère indiqué en pointillés est plan, alors que les quatre autres liaisons B – H sont dans un plan perpendiculaire au premier, comme dans la structure de Al_2Cl_6. Deux atomes d'hydrogène sont dans une position très spéciale; les distances B – H en pont sont de 1,334 Å, tandis que les autres quatre sont plus courtes, de 1,187 Å.

Les liaisons que nous avons indiquées par des pointillés on peut les considérer comme résultat de la résonance entre deux structures (figure 54).

Figure 54. Résonance pour B_2H_6

Il existe d'autres composés manquant d'électrons et ayant des structures en pont. Par exemple: $Al(BH_4)_3$, $Ga(CH_3)_2BH_4$, $Be(BH_4)_2$, avec les structures:



Le borazole $B_3N_3H_6$ est très stable et tout à fait analogue au benzène duquel il est isoélectronique. Il a la même structure, la même stabilité, la même résonance et la même odeur (figure 55).

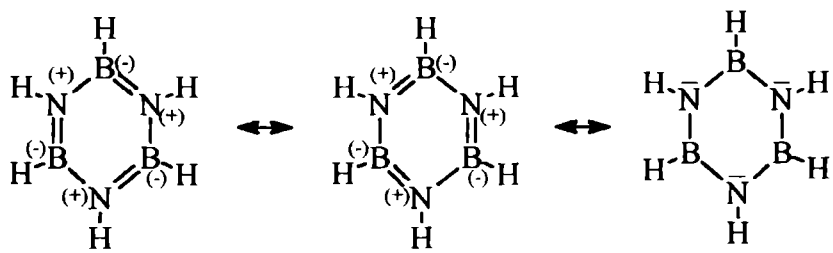


Figure 55. Les structures en résonance pour le borazole

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Compte tenu de la distribution de charge défavorable (l'azote est plus électronégatif que le bore), la structure avec liaisons simples apporte certainement une contribution appréciable. La distance B – N observée est de 1,44 Å (comprise entre 1,58 Å pour B – N et 1,36 Å pour B = N).

Prévision de la géométrie des molécules.
Théorie de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence

Si un atome forme plus d'une liaison, la question se pose de savoir quels angles forment entre elles ces liaisons, et comment sont-elles orientées dans l'éspace.

Si la molécule étudiée est formée d'un atome central, auquel tous les autres sont directement liés, l'orientation des liaisons issues de cet atome central suffit à définir la géométrie de cette molécule.

Mais si la molécule est plus compliquée il peut être nécessaire de considérer successivement comme "atome central" plusieurs de ses atomes.

Il est possible de prévoir l'orientation des liaisons issues d'un atome, en appliquant les règles de Gillespie, fondées sur "le modèle VSEPR" (Valence Shell Electron Pairs Repulsion). Il ne s'agit pas d'une nouvelle théorie de la liaison, mais seulement d'un procédé de raisonnement, simple et efficace.

On fait l'hypothèse simplificatrice que tous les doublets électroniques, liants et non-liants, de la couche externe (dans certains cas on inclut aussi les électrons d) évoulent à la même distance du noyau, comme s'ils se déplaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau serait le centre. Ces doublets se repoussent mutuellement, et on admet qu'ils se localisent sur cette sphère dans des positions qui minimisent ces répulsions. Cela signifie qu'ils se localisent aussi loin que possible les uns des autres.

Les directions dans lesquelles on les trouve sont, lorsqu'il s'agit d'électrons liants, les directions des liaisons.

À l'aide de ce modèle, on peut prévoir la géométrie des molécules de type AB_nE_x où n est le nombre de paires d'électrons liants et x, le nombre de paires d'électrons non-liants.

Ce modèle repose sur quatre règles empiriques (fondées dans la mécanique ondulatoire):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Les paires d'électrons liants de l'atome A impliquées dans une molécule AB_n se localisent autour d'un centre attracteur (l'atome A) ainsi que l'énergie soit minimale, autrement dit dans un arangement pour lequel les répulsions entre ces doublets sont les plus faibles.

On peut donc prévoir les configurations géométriques pour toutes les molécules centrosymétriques AB_n (n = 2-7) formées par les éléments de type *sp* (Tableau 10).

Tableau 10. Géométries des molécules AB_n

Nr. de paires d'électrons liants de l'atome A	Type de molécule AB_n	Configuration géométrique	Exemples
Deux	AB_2	Linéaire	$BeCl_2$,$HgCl_2$,CO_2
Trois	AB_3	Triangle	BCl_3,SO_3,$COCl_2$
Quatre	AB_4	Tétraédrique	CCl_4,SiF_4,SO_4^{2-}
Cinq	AB_5	Bipyramide trigonale	PCl_5,SOF_4
Six	AB_6	Octaèdre	SF_6,SiF_6^{2-},$Te(OH)_6$
Sept	AB_7	Bipyramide pentagonale	IF_7

2. Les doublets non-liants, placés sur l'influence d'un seul noyau, excercent une interaction plus forte sur les autres doublets liants. La conséquence est la même que s'ils étaient "plus encombrants" qu'un doublet liant; ils occupent de préférence les directions qui forment les plus grands angles avec les directions adjacents, ou qui les éloignent le plus les uns des autres.

La présence des doublets électroniques non-liants change la géométrie de la molécule et aussi les angles des liaisons.

Dans le triangle et le tétraèdre, les sommets sont équivalents. La localisation des doublets non-liants est donc indifférente (cas de la molécule d'eau et d'ammoniac, figure 56).

Dans l'eau, l'atome central, l'oxygène, est entouré de quatre doublets, donc la géométrie de base est un tétraèdre. Mais les deux liaisons O-H correspondent à deux seulement des quatre directions définies par le tétraèdre, et la molécule a la forme angulaire. L'angle de liaison est 105^0.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De même, la molécule d'ammoniac n'est pas tétraédrique, mais pyramidale; les trois liaisons N-H forment les arêtes d'une pyramide à base triangulaire, dont l'azote serait le sommet.

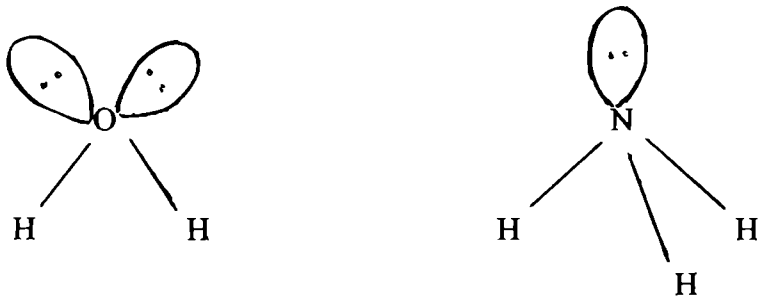


Figure 56. La géométrie des molécules H_2O et NH_3

Cette règle peut être mieux exemplifiée dans le cas de la bipyramide trigonale. Comme l'angle BAB est de 120^0 en base, plus grand que ceux formés par les directions axiales, c'est normal que les doublets non-liants se placent en plan équatorial. C'est le cas des molécules AB_4E, AB_3E_2, AB_2E_3 qui prennent les configurations présentées dans le tableau 11.

Tableau 11. Configurations géométriques pour les molécules AB_nE_x

Molécule AB_n d'origine	Type de molécule AB_nE_x	Configuration géométrique	Exemple
AB_3	AB_2E	Angulaire	$SO_2, GeCl_2$
AB_4	AB_3E	Pyramide trigonale	NH_3, PCl_3, H_3O^+
	AB_2E_2	Angulaire	H_2O, SCl_2, XeO_2
AB_5	AB_4E	Bisphénoïde	SCl_4, XeO_2F_2
	AB_3E_2	Forme de T	ClF_3, ICl_3
	AB_2E_3	Linéaire	XeF_2, ICl_2^-
AB_6	AB_5E	Pyramide carrée	BrF_5, IF_5
	AB_4E_2	Plan carrée	XeF_4, ICl_4^-
AB_7	AB_6E	Octaèdre distorsé	XeF_6, IF_6^-

Selon ces deux premières règles et en tenant compte aussi de l'hypothèse simplificatrice qu'on a présentée (que les doublets liants et non-liants évoulent à la même

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

distance de noyau), on peut imaginer toutes les figures de répulsions pour les molécules de type AB_nE_x (Figure 57).

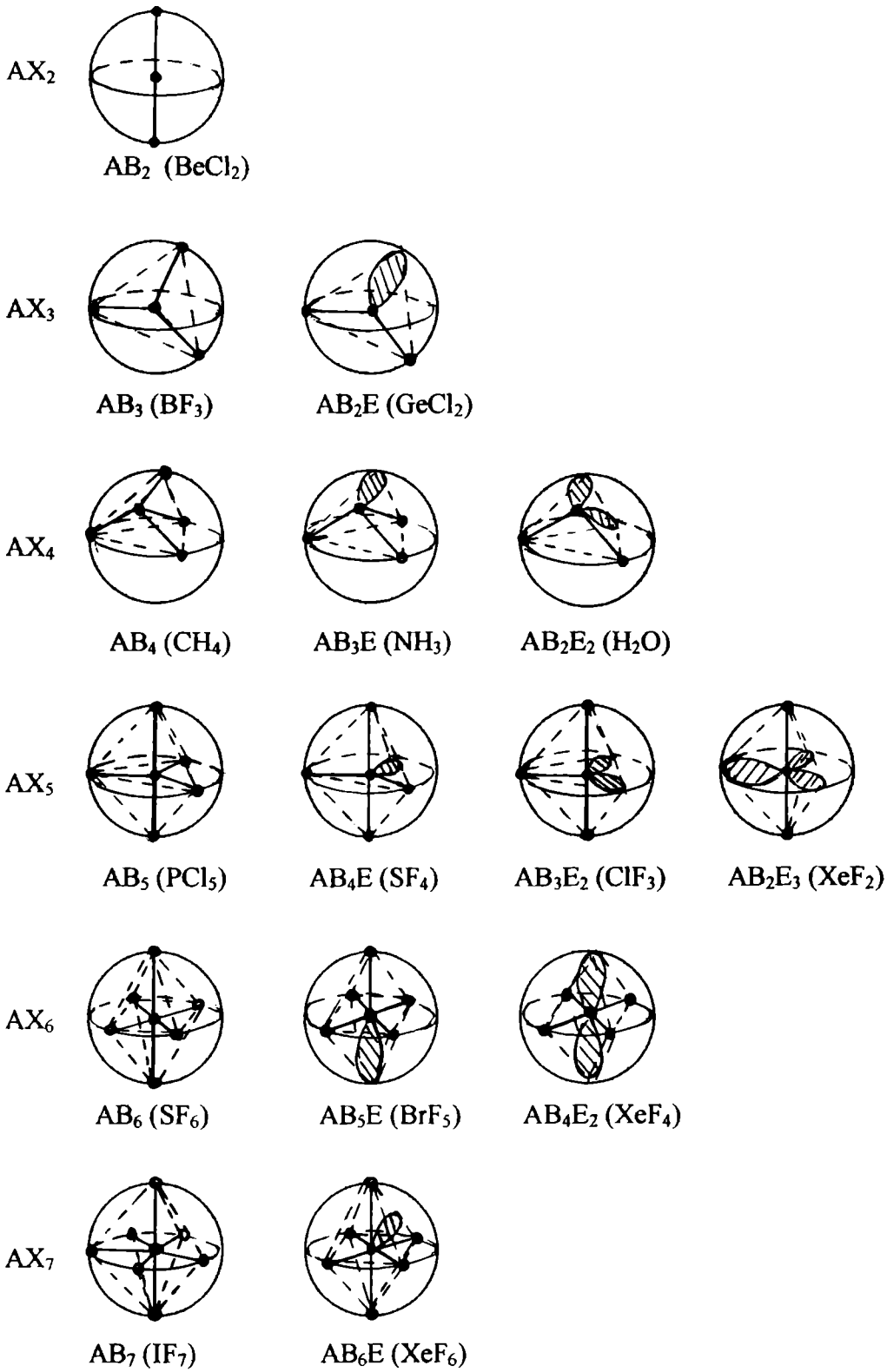


Figure 57. Localisation dans l'espace des doublets électroniques de la couche de valence

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les géométries ainsi déterminées sont celles que décrit la méthode de l'hybridation.

3. L'angle de liaison est d'autant plus petit que l'électronégativité des éléments est plus accentuée.

NH_3 et NF_3 sont deux molécules pyramidales, mais les angles des liaisons valent $106^042'$ dans le premier et 102^0 dans le second. La forte différence d'électronégativité entre N et F et la polarisation de la liaison N-F sont ici en cause: dans NF_3 les trois doublets liants sont éloignés de l'azote, leurs interactions sont affaiblies et les liaisons se rapprochent.

4. Si une direction est occupée par une liaison multiple, ses deux (ou trois) doublets exercent sur les autres une répulsion plus forte que celle du doublet unique d'une liaison simple. Exemple: le formaldéhyde, $H_2C{=}O$, appartient au modèle triangulaire et les trois liaisons devraient former trois angles de 120^0. Or la valeur réelle de l'angle formé par les deux liaisons C-H est 116^0 et celui formé de la double liaison est 122^0. De même pour COF_2 où les angles sont différents (Figure 58).

Figure 58. Molécules à doubles liaisons

Dans le cas des éléments *d* il faut tenir compte du fait qu'à la formation de la liaison participent aussi les orbitales *(n-1)d* comme celles *s* et *p*. Mais le modèle de Gillespie est appliquable seulement pour les combinaisons où tous les électrons sont impliqués dans des liaisons σ et π.

Exemples: CrO_3 est une molécule de type AB_3 où tous les six électrons forment trois liaisons σ et trois liaisons π; H_2CrO_4, molécule de type AB_4 où il y a quatre liaisons σ et deux liaisons π. De même pour $HMnO_4$ où le manganèse forme quatre liaisons σ et les autres trois électrons, des liaisons π.

Les règles de Gillespie peuvent être appliquées successivement aux atomes adjacents dans une molécule. Mais pour avoir la géométrie globale de la molécule il faut tenir compte d'autres règles concernant la stabilité d'un édifice moléculaire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La méthode des orbitales moléculaires

Cette méthode a été appliquée d'abord à l'ion moléculaire d'hydrogène, H_2^+, qui est la seule espèce moléculaire que l'on puisse traiter à la fois par une méthode rigoureuse qui lui est propre, et par une méthode approximative qu'on a pu généraliser.

Nous allons esquiser le principe de la méthode approximative proposée par Hückel et Mulliken et ses résultats essentiels.

Il faut donc résoudre l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{188}$$

Les calculs montrent que l'on pouvait, avec une assez bonne approximation, exprimer une fonction d'onde moléculaire sous la forme d'une combinaison linéaire d'un nombre limité d'orbitales atomiques convenablement choisies.

Ce type d'approche est désignée L.C.A.O. (Linear Combinations of Atomic Orbitals).

Dans le cas de l'ion moléculaire hydrogène, on peut ainsi écrire:

$$\Psi_{mol} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \tag{189}$$

Ψ_{mol} étant aussi une solution de l'équation de Schrödinger.

La forme de la fonction d'onde étant établie, il faut déterminer les valeurs de l'énergie:

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dv}{\int \Psi^2 dv} = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)\hat{H}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)dv}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 dv} =$$

$$= \frac{c_1^2 \int \varphi_1 \hat{H}\varphi_1 dv + 2c_1c_2 \int \varphi_1 \hat{H}\varphi_2 dv + c_2^2 \int \varphi_1 \hat{H}\varphi_2 dv}{c_1^2 \int \varphi_1^2 dv + 2c_1c_2 \int \varphi_1\varphi_2 dv + c_2^2 \int \varphi_2^2 dv} \tag{190}$$

On note:

$$H_{11} = \int \varphi_1 \hat{H}\varphi_1 dv; \quad H_{22} = \int \varphi_2 \hat{H}\varphi_2 dv \quad \text{(intégrales coulombiennes)}$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \varphi_1 \hat{H}\varphi_2 dv \quad \text{(intégrales d'échange)}$$

$$S_{11} = \int \varphi_1^2 dv; \quad S_{22} = \int \varphi_2^2 dv; \quad S_{12} = \int \varphi_1\varphi_2 dv \quad \text{(intégrales de recouvrement)}$$

On a alors:

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22}} \tag{191}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour déterminer les coefficients c_1 et c_2 on a appliqué une méthode approchée, appelée *la méthode variationnelle*: les valeurs de l'énergie doivent être minimales par rapport aux coefficients c_1 et c_2.

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1H_{11} + 2c_2H_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} -$$

$$- \frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12})}{(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 S_{22})^2} = 0$$

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} = E(c_1S_{11} + c_2S_{12})$$

De la même manière, en posant $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$, on obtient:

$$c_1H_{12} + c_2H_{22} = E(c_1S_{12} + c_2S_{22})$$

En groupant les termes, on obtient:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \qquad (192)$$

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \qquad (193)$$

Ce système d'équations linéaires et homogènes admet de solutions non nulles si le déterminant caractéristique du système est nul, c'est-à-dire si:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad (194)$$

Ce déterminant est appelé *déterminant séculaire*. Dans l'équation séculaire la seule grandeur inconnue est l'énergie. Ses solutions sont donc les deux seules valeurs de l'énergie compatibles avec les conditions que nous avons imposées.

Pour résoudre l'équation séculaire, on fait des approximations successives.

1.Dans l'approximation de zéro, $S_{12} = 0$. Si on note: $H_{11} = H_{22} = \alpha$ (les deux atomes étant identiques) et $S_{11} = S_{22} = 1$ (les orbitales atomiques sont normées), on obtiendra:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (195)$$

Il en résulte: $E = \alpha \pm \beta$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour déterminer les coefficients c_1 et c_2, on remplace les deux valeurs de l'énergie dans les équations 192 et 193. Pour $E = \alpha + \beta$, on obtient $c_1 = c_2$; pour $E = \alpha - \beta$, on obtient $c_1 = c_2$. Les orbitales moléculaires sont normées. Cela implique:

$$\iiint_{toutl'espace} \Psi^2 dv = 1, \text{ soit:}$$

$$c^2 \iiint (\varphi_1 + \varphi_2)^2 dv = c^2 \left(\iiint \varphi_1^2 dv + \iiint \varphi_2^2 dv + 2 \iiint \varphi_1 \varphi_2 dv \right) = 1$$

où $2c^2 = 1$; $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Pour $E = \alpha - \beta$, on obtient : $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ et $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Les fonctions d'onde moléculaires sont:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2) \qquad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2) \qquad (196)$$

2. Dans l'approximation du premier ordre, on suppose que les deux noyaux se rapprochent suffisamment qu'on peut considérer que:

$$S_{12} = \iiint_{toutl'espace} \varphi_1 \varphi_2 dv \neq 0$$

L'intégrale S est une intégrale de recouvrement (comme dans la méthode de Heitler et London). On néglige d'habitude la valeur de l'intégrale de recouvrement devant 1; les fonctions d'onde auront ainsi les expressions données par les relations 196.

L'énergie $E_1 = \alpha + \beta$, qui correspond à la fonction d'onde moléculaire $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$ présente un minimum, ce qui correspond à une stabilisation, donc à la possibilité de liaison chimique (figure 59).

L'énergie $E_2 = \alpha - \beta$, qui correspond à la fonction d'onde $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$ est supérieure à l'énergie du système formé d'un atome d'hydrogène et d'un ion H^+ infiniment éloignés.

L'orbitale Ψ_1 qui correspond à la possibilité de liaison est appelée *orbitale liante.*

L'orbitale Ψ_2 est appelée *orbitale antiliante.* La distance r_e (qui correspond au minimum de E_1) est la distance d'équilibre entre les noyaux. Dans H_2^+ elle vaut 1,06 Å.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

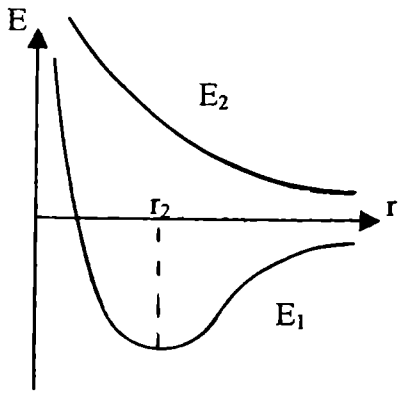


Figure 59. Variation de l'énergie pour l'ion moléculaire H_2^+

On peut représenter les orbitales moléculaires pour l'ion moléculaire hydrogène par un diagramme, appelé *diagramme d'orbitales moléculaires* (figure 60).

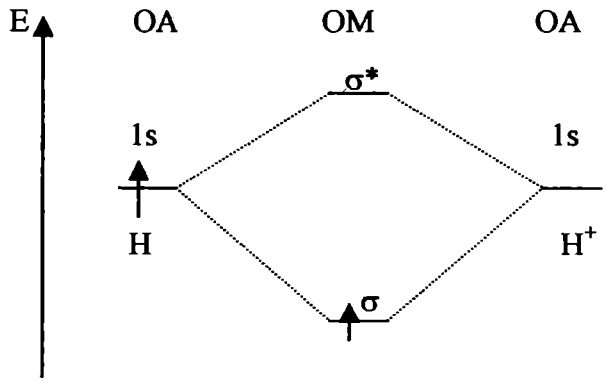


Figure 60. Diagramme d'orbitales moléculaires pour H_2^+

La figure 61 représente la probabilité de présence de l'électron pour la fonction d'onde moléculaire et la figure 62, les courbes d'isodensité électronique associées.

Les deux orbitales admettent l'axe des noyaux comme axe de révolution. Des orbitales possédant une telle symétrie sont appelées *orbitales σ*; Ψ_1 est donc une *orbitale σ liante* et Ψ_2 est une *orbitale σ antiliante* (σ*). Dans l'orbitale σ liante la probabilité de présence de l'électron entre les deux noyaux est importante. Cela correspond à la formation de la liaison (l'intégrale de recouvrement est positive).

Dans l'orbitale σ*, la probabilité de présence de l'électron à égale distance de noyaux est nulle. Le plan médiateur du segment internucléaire est *plan nodal* (l'intégrale de recouvrement est négative).

L'état fondamental de l'ion H_2^+ correspond à un électron dans l'orbitale moléculaire σ liante. On symbolisera cet état par $(\sigma)^1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

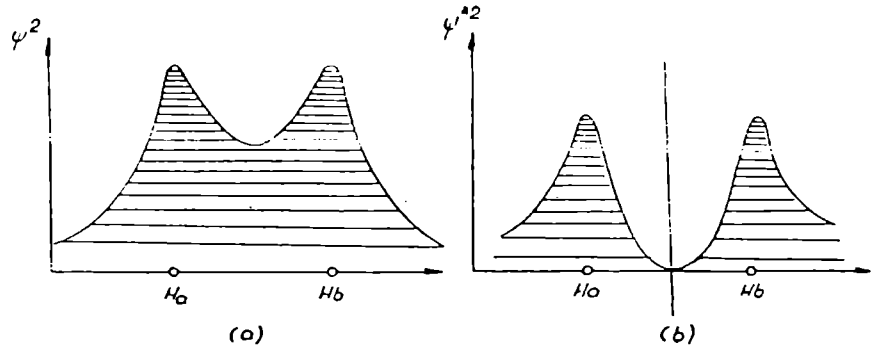


Figure 61 . Variation de la densité électronique le long de l'axe H-H;
a - orbitale liante; b – orbitale antiliante

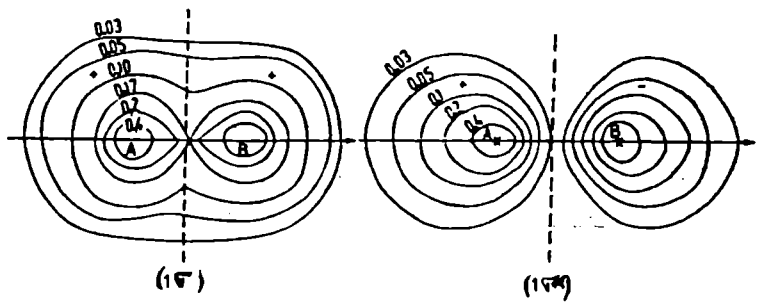


Figure 62. Surfaces d'isodensité électronique pour l'orbitale liante (a) et l'orbitale antiliante (b) dans la molécule d'hydrogène

Le calcul de Hückel et Mulliken pour l'ion moléculaire hydrogène, conduit à deux résultats essentiels que l'on peut généraliser:

1. Dans cette méthode, chaque électron est considéré comme appartenant à la molécule qui constitue un tout. Les orbitales atomiques se mélangent donc si fortement qu'elle perdent leur identité, en formant des orbitales moléculaires, par opposition à la méthode de la liaison de valence où les orbitales atomiques se recouvrent seulement sur une certaine portion, sans perdre leur identité. Cela conduit à des différences dans la représentation des orbitales moléculaires dans les deux méthodes d'approximation (Figure 63).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

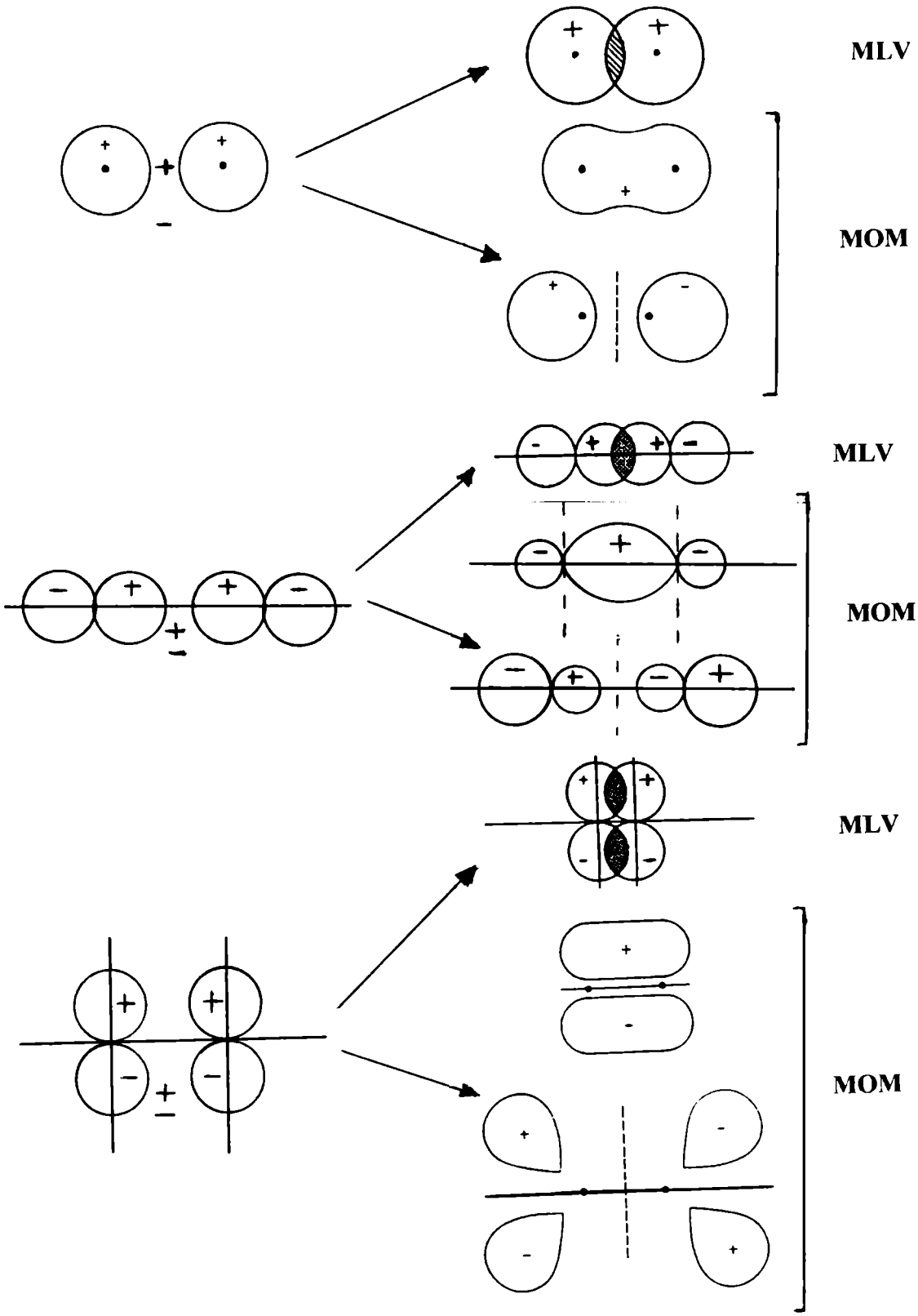


Figure 63. Des orbitales σ et π dans MLV et MOM

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Le deuxième résultat important est que l'on peut représenter les niveaux énergétiques d'une molécule à l'aide d'un diagramme d'orbitales moléculaires.

Le nombre d'orbitales moléculaires formées est égal au nombre d'orbitales atomiques impliquées.

Les orbitales atomiques qui se combinent doivent avoir les mêmes propriétés de symétrie et des valeurs approchées de l'énergie.

Le remplissage des orbitales moléculaires avec des électrons s'effectue en tenant compte de mêmes principes que pour des atomes, c'est-à-dire de principe de stabilité, de principe de Pauli et celui de Hund.

Diagrammes d'orbitales moléculaires

Molécules diatomiques homonucléaires

Les solutions obtenues pour l'ion H_2^+ peuvent être généralisées à tout édifice homonucléaire bâti à partir de deux orbitales 1s. La figure 64 représente le diagramme énergétique dans le cas de la molécule d'hydrogène, H_2.

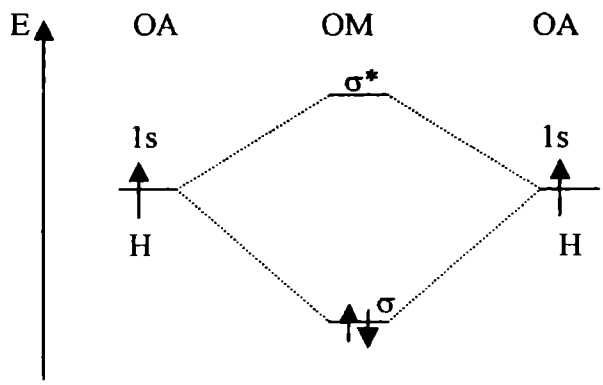


Figure 64. Diagramme énergétique pour H_2

La stabilisation de la molécule coorespond à 431,5 Kj/mol. La longueur de la liaison est 0,74 Å.

L'orbitale de valence de l'hélium est aussi une orbitale 1s. On peut donc décrire les espèces He_2^+ et He_2 à l'aide des orbitales moléculaires σ et σ* construites précédemment. Les diagrammes énergétiques correspondants sont représentés dans les figures 65 et 66.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

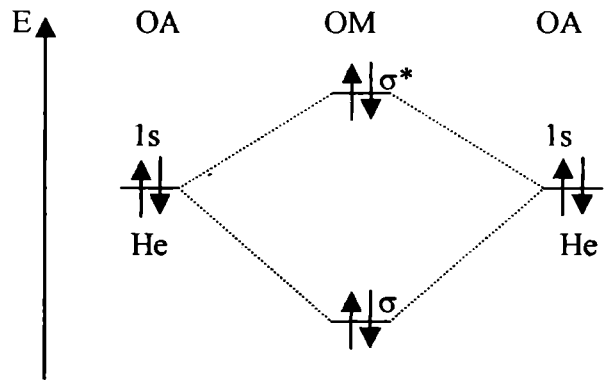


Figure 65. Diagramme d'orbitales moléculaires pour He_2

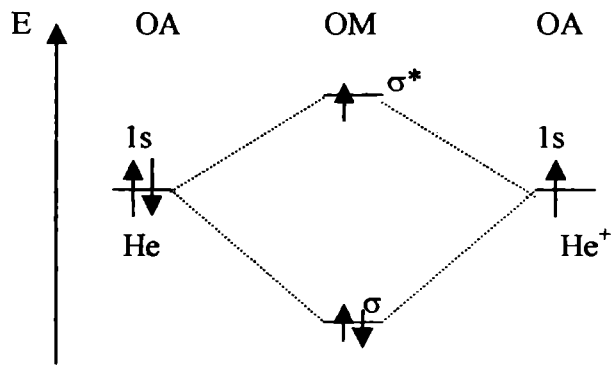


Figure 66. Diagramme d'orbitales moléculaires pour He_2^+

L'état fondamental pour He_2^+ qui contient 3 électrons est $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$. L'énergie du système est la somme des énergies de chaque électron. Un électron placé dans une orbitale moléculaire liante correspond à une stabilisation de l'édifice, tandis qu'un électron placé dans une orbitale antiliante correspond à une destabilisation. L'ion He_2^+ possède 2 électrons liants et un électron antiliant. L'ensemble correspond à une stabilisation; l'énergie de liaison est environ 240 Kj/mol. et la longueur de la liaison de 1,08 Å.

La molécule d'hélium contient 4 électrons; l'état fondamental serait donc $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$. Ceci ne correspondrait pas à une stabilisation de l'édifice, ainsi la molécule n'existe-t-elle pas.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D'une manière générale, on peut estimer la stabilité d'une molécule par *l'ordre de liaison*, qui est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants et le nombre d'électrons antiliants:

Ordre de liaison = (nr. d'électrons liants – nr. d'électrons antiliants)/2

Il n'y a pas de liaison que si l'ordre de liaison n'est pas nul. Plus il est élevé, plus la liaison est stable.

Les molécules composées de deux atomes du même élément sont les plus simples à étudier. Nous venons de voir les résultats pour la molécule d'hydrogène et pour les combinaisons linéaires d'orbitales s et p (figure 63). Nous allons étudier maintenant le cas général des orbitales moléculaires construites à partir de deux atomes possédant des orbitales atomiques 1s, 2s, 2p, 3s, etc...

Deux critères déterminent la formation d'orbitales moléculaires liantes, c'est-à-dire d'orbitales plus stables que les orbitales atomiques initiales. L'un exige que le recouvrement des orbitales atomiques soit positif. L'autre, que les énergies des orbitales atomiques soient du même ordre de grandeur, afin qu'il y ait une interaction efficace entre les orbitales des atomes différents.

Le problème est donc moins simple que pour l'hydrogène ou l'hélium.Il faut pouvoir déterminer quelles combinaisons d'orbitales atomiques sont susceptibles de former des orbitales moléculaires.

Une simplification résulte cependant du fait que seuls les électrons de la couche de valence sont à prendre en compte d'une part et, d'autre part, les règles qu'on a déjà énoncé, à savoir:

-seules des OA d'énergies peu différentes peuvent former des OM et

-la formation des OM doit conserver les éléments de symétrie des OA du système initial.

Exemple, pour la molécule de fluor, F_2 on procède de la manière suivante: l'atome de fluor a pour configuration externe $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. Si deux atomes de fluor se trouvent "face à face" sur l'axe z commun, leurs orbitales s et p_z peuvent se combiner pour donner des orbitales moléculaires σ (σ_s et σ_s^*; σ_z et σ_z^*), tandis que les orbitales atomique p_x et p_y , par recouvrement latéral, forment des orbitales moléculaires π (Figure 67).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

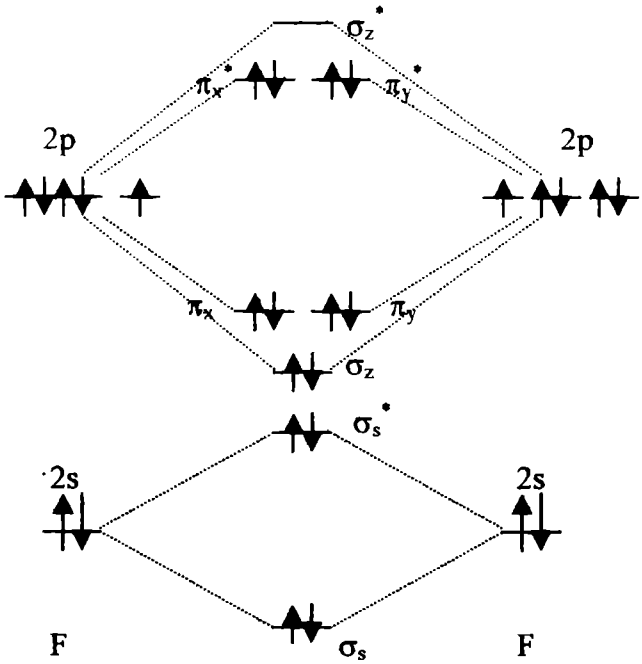


Figure 67. Diagramme d'orbitales moléculaires pour F_2

O.L. = (8 – 6)/2 = 1

Les 14 électrons du fluor sont tous appariés et occupent, sous forme de doublet, tous les niveaux sauf σ_z^*. L'ordre de liaison est égal à (8 – 6)/2 = 1.

La configuration électronique externe de l'oxygène est $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule O_2 est le même que celui de F_2, mais le système comporte au total deux électrons de moins (Figure 68).

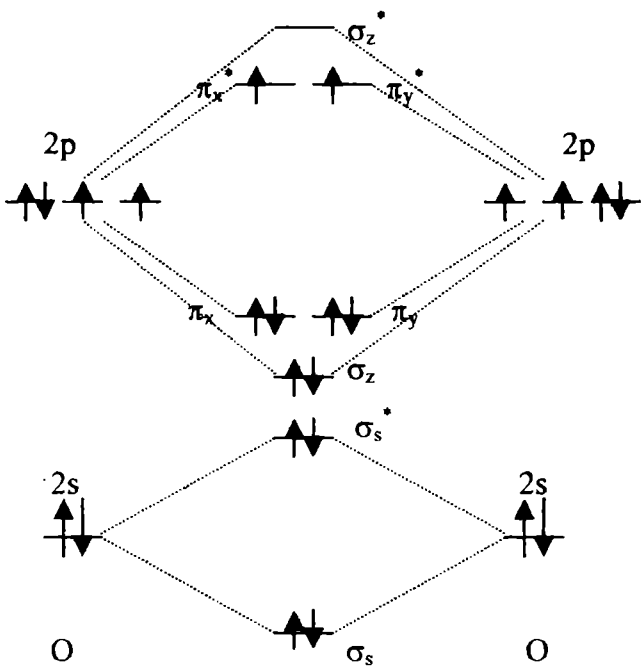


Figure 68. Diagramme d'orbitales moléculaires pour O_2

O.L. = (8 – 4)/2 = 2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les deux électrons non-appariés qui occupent les orbitales π antiliantes rendent compte du paramagnétisme de la molécule d'oxygène.

Les diagrammes énergétiques qu'on a présentés pour F_2 et O_2 sont sans interaction s-p. En généralisant, on a, pour toutes les molécules A_2 de ce type, la succession suivante: σ_s σ_s^* σ_z π_x π_y π_x^* π_y^* σ_z^*.

Selon la figure 68, la molécule B_2 devrait posséder une liaison simple σ et être diamagnétique. On trouve expérimentalement que la molécule B_2 possède deux électrons célibataires. La molécule C_2 devrait avoir pour configuration électronique $(KK)\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^1\pi_{2p}^1$ et être paramagnétique. L'expérience montre que l'état fondamental de C_2 est diamagnétique.

Ici, le problème vient du fait qu'en construisant la figure 68, nous avons admis uniquement les combinaisons d'orbitales de même énergie des atomes A et B. En réalité, toutes les orbitales de symétrie convenable se combinent, à ceci près que la combinaison est diminuée si la différence d'énergie est trop importante. Nous avons donc raison d'écarter les combinaisons entre les orbitales 1s et 2s. La différence d'énergie entre les orbitales 2s et 2p est moins importante et varie avec la charge nucléaire effective. Si Z* est grand, comme pour le fluor, la différence d'énergie est plus importante et on peut à nouveau négliger les combinaisons entre 2s et 2p. La différence d'énergie entre les niveaux 2s et 2p augmente très rapidement du lithium (200 kJ/mol) au fluor (2500 kJ/mol). Pour les éléments situés à gauche de la série, la charge nucléaire effective plus faible permet aux orbitales 2s et 2p d'être suffisamment proches pour se combiner. Ce phénomène est l'équivalent à l'hybridation dans la théorie de la liaison de valence.

Une autre façon d'aborder ce phénomène est d'ignorer les combinaisons s-p dans la construction initiale des orbitales moléculaires, mais d'admettre ensuite que des orbitales moléculaires de même symétrie peuvent entrer en interaction si leurs énergies sont suffisamment proches. Ainsi les orbitales moléculaires σ_s et σ_z d'une molécule comme B_2 entreront en interaction. La conséquence sera une stabilisation de l'orbitale de plus basse énergie σ_{2s} et une déstabilisation de l'orbitale de plus haute énergie σ_z. Cela conduit à inverser l'ordre des énergies des orbitales moléculaires π_x, π_y et σ_z par rapport au cas des molécules présentées ci-dessus.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi l'ordre des orbitales moléculaires dans les diagrammes énergétiques des molécules telles que: Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2 sera: $\sigma_s\ \sigma_s^*\ \pi_x\ \pi_y\ \sigma_z\ \pi_x^*\ \pi_y^*\ \sigma_z^*$.

La figure 69 représente le diagramme énergétique pour la molécule d'azote.

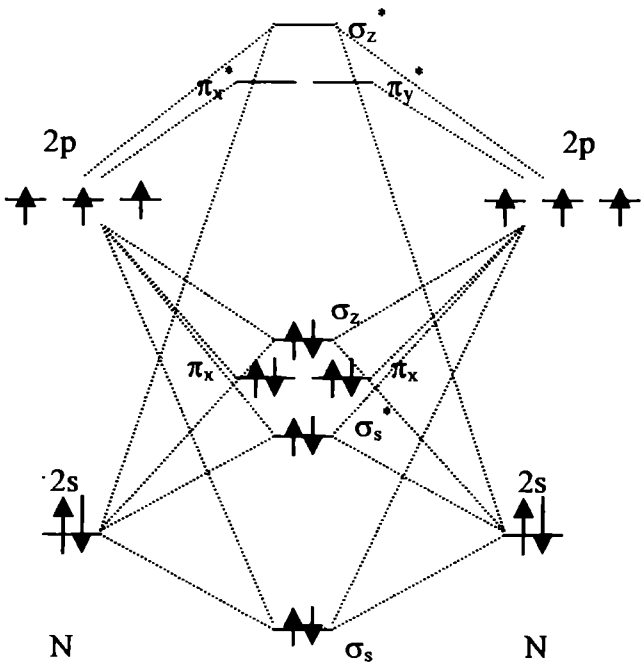


Figure 69. Diagramme d'orbitales moléculaires pour N_2

O.L. = (8 – 2) /2 = 3

Les propriétés magnétiques de B_2 et de C_2 apportent une bonne vérification expérimentale du fait que leurs configurations électroniques sont fondées sur la figure 69. D'après les diagrammes présentés dans les figures 68 et 69 la molécule d'azote a une triple liaison et est diamagnétique, ce qui est cohérent avec les mesures physiques. On a cherché une raison expérimentale de préférer l'une des deux configurations pour l'azote en spectroscopie photoélectronique. La méthode consiste à ioniser les électrons d'un atome ou d'une molécule en les soumettant à une radiation d'énergie appropriée. Si on utilise des photons ionisants dans le domaine de l'ultraviolet, on éjecte les électrons de valence, tandis qu'on peut utiliser les rayons X pour ioniser les électrons du coeur. L'énergie des photons incidents est donnée par leur fréquence ($E = h\nu$), et on peut mesurer l'énergie cinétique E_c des électrons éjectés. La différence (EI) entre ces deux valeurs est la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour surmonter l'attraction du noyau pour l'électron ionisé:

$$EI = E_{h\nu} - E_c \qquad (197)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le théorème de Koopman suppose que les énergies sont les mêmes dans l'ion produit par l'expérience photoélectronique et dans la molécule originelle.

Molécules diatomiques hétéronucléaires

Les deux éléments constitutifs de la molécule n'étant plus identiques, les orbitales moléculaires ne sont plus symétriques par rapport au plan médiateur du segment internucléaire. Leur structure dépend de la position des niveaux d'énergie des orbitales atomiques de valence des deux atomes.

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule AB, nous ferons les remarques suivantes:

-plus un atome est électronégatif, plus stables sont les orbitales atomiques de valence;

-si l'écart énergétique entre deux orbitales atomiques est trop grand, leur interaction est négligeable;

-lorsqu'on combine une orbitale atomique φ_A, d'un atome A, avec une orbitale atomique φ_B plus stable (d'un atome B plus électronégatif) pour former deux orbitales, l'orbitale liante, d'énergie plus basse que φ_B, présente un caractère φ_B plus marqué, tandis que l'orbitale moléculaire antiliante, d'énergie plus haute que φ_A, présente un caractère φ_A plus marqué. Ainsi, un électron décrit par l'orbitale moléculaire liante a une probabilité de présence plus grande du côté de B (par rapport au plan médiateur) que du côté de A.

Par exemple, la molécule de HCl.

Les orbitales atomiques de valence du chlore sont: 3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$; l'orbitale atomique de l'hydrogène est 1s. Comme les orbitales atomiques $3p_x$ et $3p_y$ sont orthogonales à l'orbitale 1s de l'hydrogène, il n'y a pas de combinaison possible. La molécule présentera donc deux orbitales moléculaires identiques à $3p_x$ et $3p_y$ du chlore. On les appelle π_x et π_y et sont *des orbitales* non-*liantes*. L'écart énergétique entre 3p et 3s étant important, l'interaction entre l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène et l'orbitale atomique du chlore peut être négligeable. Il reste donc à considérer le recouvremenrt des orbitales atomiques $3p_z$ du chlore et 1s de l'hydrogène, ce qui conduit à une orbitale moléculaire σ et une orbitale moléculaire σ^*. La figure 70 représente le diagramme énergétique pour HCl.

La molécule contient 8 électrons dans les orbitales moléculaires répartis selon schéma:

$(\sigma^{nl})^2(\sigma^{l})^2(\pi^{nl}{}_x)^2(\pi_y^{nl})^2$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

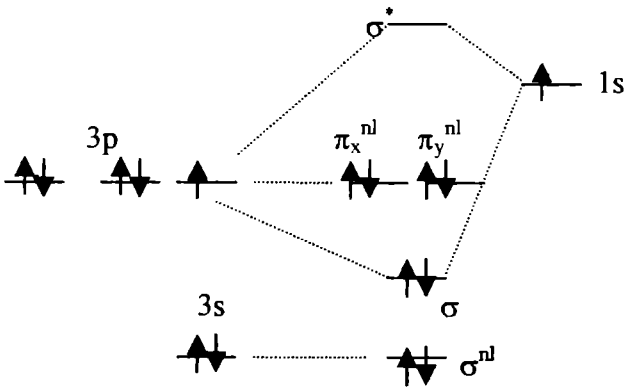


Figure 70. Diagramme énergétique pour HCl
O.L. = 2/2 = 1

Voyons maintenant le diagramme énergétique pour CO qui est isoélectronique de la molécule N_2. L'oxygène est plus électronégatif que le carbon, et les électrons de liaison sont plus stables s'ils peuvent passer plus de temps au voisinage du noyau d'oxygène. La densité électronique est plus importante sur l'atome d'oxygène que sur l'atome de carbone, contrairement à la répartition symétrique de la molécule de N_2, ainsi que les orbitales moléculaires liantes ressemblent plus aux orbitales atomiques de l'oxygène qu'à celles du carbone. Les orbitales antiliantes ressemblent plus à l'élément le *moins électronégatif*, ici le carbone. La figure 71 montre le diagramme des niveaux d'énergie de CO.

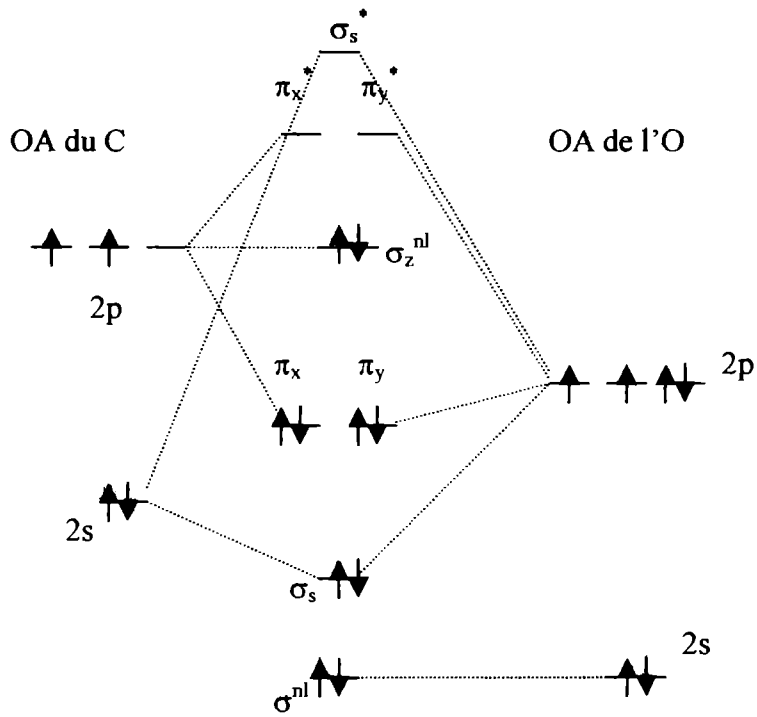


Figure 71. Diagramme des niveaux énergétiques pour CO

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarquez que lors de la formation des liaisons, les électrons occupent des orbitales qui ressemblent plus à celles de l'oxygène qu'à celles du carbone. Les orbitales molécualires provenant de 2s et de $2p_z$ sont essentiellement non liantes. L'ordre de liaison est égal à trois.

Molécules polyatomiques

Pour toute molécule, aussi complexe soit-elle, on peut construire des orbitales moléculaires par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Les résultats obtenus ne traduisent pas directement le caractère dirigé des liaisons chimiques et par là, même la géométrie de la molécule.

Il est par contre aisé de relier le squélette de la molécule à l'existence des liaisons localisées entre deux atomes voisins, d'autant plus fortes que le recouvrement des orbitales atomiques ayant servi à les construire est important.

La mise en jeu des orbitales hybrides suppose que l'on connaisse la géométrie de l'édifice moléculaire de façon à déterminer le coefficient de chacune des orbitales atomiques pures (s, p_x, p_y, p_z,...) dans une orbitale hybride donnée.

Exemple: Dans la molécule de CH_4, on sait que les orbitales atomiques du carbone sont hybridées sp^3. Chaque orbitale tétragonale du carbone se combine avec une orbitale 1s de l'hydrogène pour donner deux orbitales moléculaires σ liante et σ antiliante, l'axe du noyau étant l'axe de révolution. Le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de CH_4 est représenté dans la figure 72.

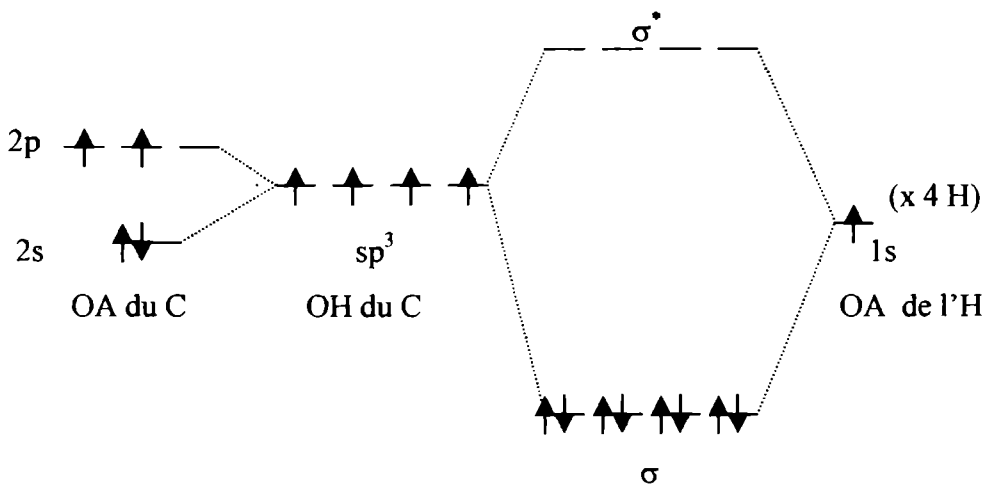


Figure 73. Diagramme énergétique pour CH_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La molécule présente 8 électrons de valence qui forment 4 liaisons σ (C-H) dirigées vers les sommets d'un tétraèdre.

En généralisant, on peut construire un diagramme moléculaire si on fait tout d'abord le comptage de toutes les orbitales qui participent à la formation de la molécule.

Voilà le schéma pour CH_4:

Nr. d'orbitales atomiques = nr. d'orbitales moléculaires = 8

Nr. de paires d'électrons = 4

Nr. d'orbitales moléculaires antiliantes = Nr. d'orbitales moléculaires liantes =

(Nr. d'orbitales moléculaires – Nr. de paires d'électrons) = 4

Nr. d'orbitales moléculaires nonliantes = Nr. d'orbitales moléculaires –

(Nr. d'orbitales antiliantes + Nr. d'orbitales liantes) = 0

L'ammoniac est une molécule pyramidale, l'azote étant hybridé sp^3. Les orbitales atomiques hybrides de l'azote forment avec les trois orbitales atomiques de l'hydrogène 3 orbitales moléculaires σ liantes et 3 orbitales moléculaires σ antiliantes. Une des quatre orbitales hybrides reste non-changée; elle constitue une orbitale non-liante. La figure 74 présente le diagramme énergétique de NH_3.

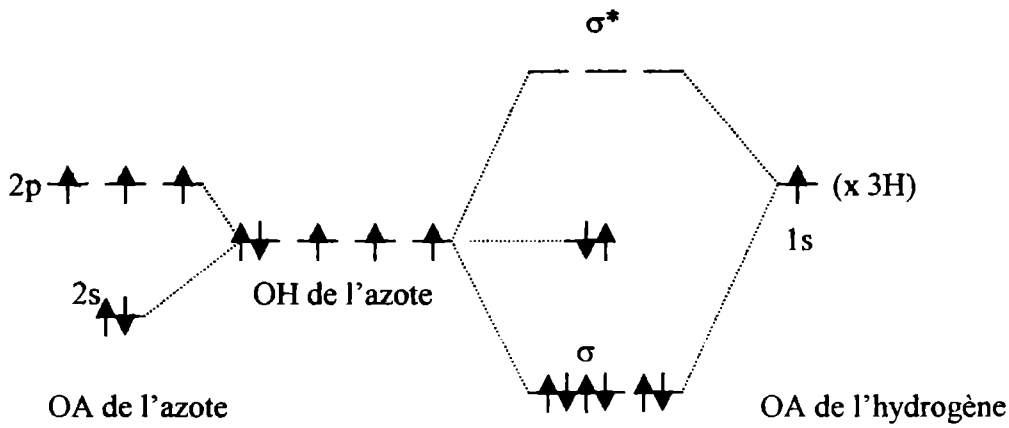


Figure 74. Diagramme énergétique de la molécule NH_3

Les 8 électrons de valence conduisent à la formation de trois liaisons σ liantes N-H et d'un doublet non liant localisé autour de l'azote.

On a donc: Nr. d'orbitale atomiques = Nr. d'orbitales moléculaires = 7

Nr. de paires d'électrons = 4

Nr. d'orbitales moléculaires antiliantes = Nr. d'orbitales moléculaires liantes = 3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Nr. d'orbitales non liantes = 1

De même, on peut construire le diagramme des niveaux énergétiques pour H_2O, cette fois-ci en restant sur l'oxygène deux doublets électroniques non liants.

Dans le cas des molécules polyatomiques où il y a des liaisons π (en général délocalisées), leur nombre est conditionné de l'existence des liaisons σ. Ainsi, pour les molécules polyatomiques non cycliques, le nombre de liaisons σ est obtenu en diminuant d'unité le nombre d'atomes de la molécule. La différence entre le nombre d'orbitales moléculaires liantes et le nombre de liaisons σ, donne le nombre de liaisons π.

Prenons comme exemple, la molécule de CO_2. C'est une molécule triatomique linéaire. On peut la décrire en considérant une hybridation sp pour le carbone et les oxygènes (figure 75).

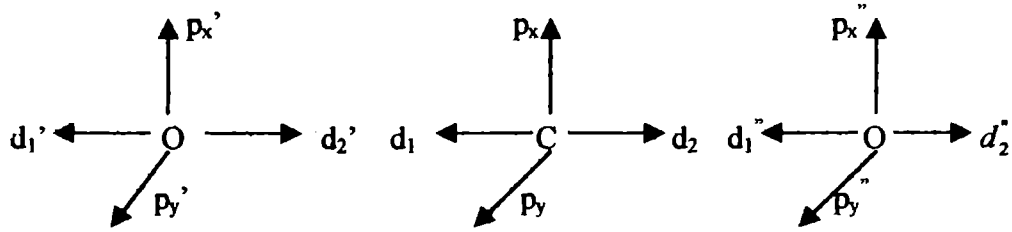


Figure 75. Orbitales hybrides des atomes de carbone et d'oxygéne

Considérons le recouvrement axial entre les orbitales atomiques:

$$\left.\begin{array}{l} d_1 + d_2' \\ \\ d_2 + d_1'' \end{array}\right\} \longrightarrow 2\sigma_{CO},\ 2\sigma^*_{CO}$$

d_1' et d_2'' ne sont pas modifiées; elles sont des orbitales non liantes sur les atomes d'oxygène.

La figure 76 représente le diagramme énergétique pour CO_2.

Les 16 électrons de valence se répartissent pour former: deux liaisons σ_{CO}, deux doublets non liants localisés sur les atomes d'oxygène; deux liaisons π délocalisées sur les trois atomes, deux doublets non liants délocalisés sur les trois atomes, ou encore:

Nr. d'orbitales atomiques = Nr. d'orbitales moléculaires = 12

Nr. de paires d'électrons = 8

Nr. d'orbitales moléculaires antiliantes = 4 ($2\sigma^*$ et $2\pi^*$)

Nr. d'orbitales moléculaires non liantes = 4

Nr. d'orbitales moléculaires liantes = 4 (2σ et 2π)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

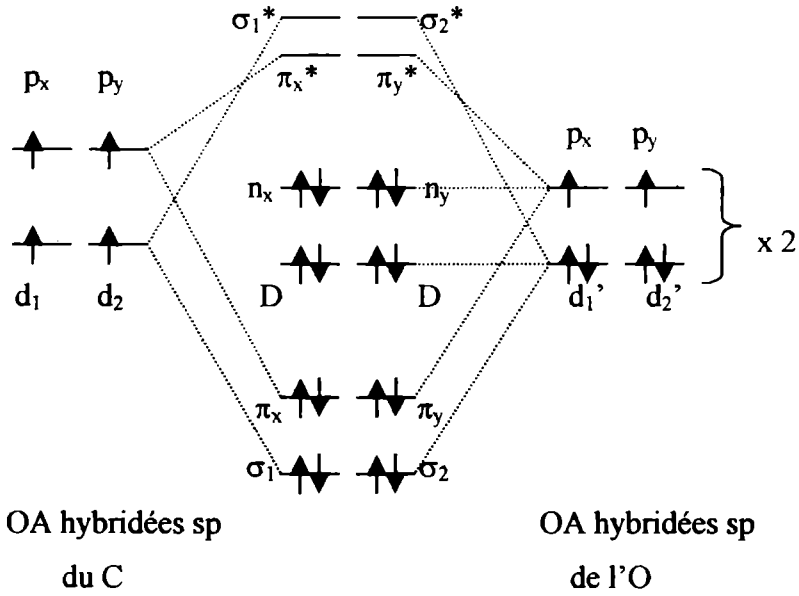


Figure 76. Les niveaux énergétiques pour CO_2

Dans le tableau 12 il y a quelques exemples des molécules et des espèces ioniques ayant des liaisons π délocalisées.

Tableau 12. Représentation des molécules dans MOM

Molécule	O_3	NO_2	NO_2^-	NO_2^+	CO_2	CO_3^{2-}	NO_3^-
OA	12	12	12	12	12	16	16
OM	12	12	12	12	12	16	16
Paires él.	9	8,5	9	8	8	12	12
OMA	$3 \rightarrow 1\pi^*$ $2\sigma^*$	$3 \rightarrow 1\pi^*$ $2\sigma^*$	$3 \rightarrow 1\pi^*$ $2\sigma^*$	$4 \rightarrow 2\pi^*$ $2\sigma^*$	$4 \rightarrow 2\pi^*$ $2\sigma^*$	$4 \rightarrow 1\pi^*$ $3\sigma^*$	$4 \rightarrow 1\pi^*$ $3\sigma^*$
OML	$3 \rightarrow 1\pi$ 2σ	$3 \rightarrow 1\pi$ 2σ	$3 \rightarrow 1\pi$ 2σ	$4 \rightarrow 2\pi$ 2σ	$4 \rightarrow 2\pi$ 2σ	$4 \rightarrow 1\pi$ 3σ	$4 \rightarrow 1\pi$ 3σ
OMN	$6 \rightarrow 5$ 1	$6 \rightarrow 5$ 1	$6 \rightarrow 5$ 1	$4 \rightarrow 2$ 2	$4 \rightarrow 3$ 1	$8 \rightarrow 6$ 2	$8 \rightarrow 6$ 2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3. INTERACTIONS DE FAIBLE ÉNERGIE

Liaisons par forces de Van der Waals

La transformation gaz → liquide → solide consiste en un rapprochement des molécules, qui se serrent de plus en plus, jusqu'à ne presque plus pouvoir bouger. Au cours de la transformation inverse, les molécules se libèrent au contraire de plus en plus, surtout au passage du liquide au gaz, qui correspond à une augmentation très importante de leurs distances.

Une élévation de température augmente l'énergie cinétique des molécules qui, sauf au zéro absolu (0 K ou -273^0C), sont en permanence soumises à l'agitation thermique. On peut donc prendre l'évolution vers des états de plus en plus désordonnés lorsque la température s'élève. Mais la perte d'énergie cinétique des molécules d'un gaz lors du refroidissement n'explique pas l'apparition brusque, à une certaine température, de l'état condensé liquide, puis celle d'une structure ordonnée solide.

Il doit donc exister un facteur antagoniste de l'effet de la température et de la tendance au désordre. Il s'agit des forces d'attraction qui se manifestent entre les molécules et qui sont responsables de la cohésion des liquides et des solides.

Les températures de fusion et d'ébullition sont celles où les molécules possèdent l'énergie cinétique juste nécessaire pour échapper à ces forces de cohésion.

En conséquence, plus ces forces sont grandes, plus l'énergie cinétique nécessaire pour s'en libérer est grande et plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées.

Il s'agit d'un nouveau type de forces, appelées *forces de Van der Waals.*

C'est Van der Waals qui a postulé en 1873 l'existence d'une force d'attraction générale entre tous les atomes et molécules qui conduit au terme en a/v^2 de son équation d'état:

$(p + a/v^2)(v - b) = nRT$, équation valable pour les gaz réels.

Ces forces se manifestent à de petites distances et diminuent rapidement d'après la loi $f = C/r^7$ où C = const.

On englobe dans l'appellation "forces de Van der Waals" trois formes distinctes d'interactions entre les molécules:

- interaction entre deux dipôles permanents (*forces de Keesom)*;
- interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (*forces de Debye);*
- interaction entre molécules non-polaires (*forces de dispersion London).*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Forçes de Keesom

Keesom a calculé l'énergie moyenne d'interaction entre des particules distantes de r et qui possèdent un moment dipolaire permanent, $\mu = e.r$.

On peut considérer que les molécules sont soit alignées, soit ont la même médiatrice (figure 77 a et b).

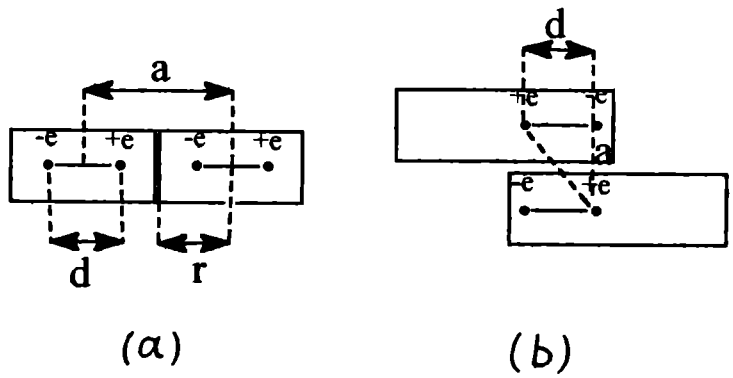


Figure 77 . L'arrangement des dipôles permanents

Dans le premier cas (a) l'énergie potentielle du système est:

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{a} - \frac{e^2}{a-d} - \frac{e^2}{a+d} = 2e^2\left(\frac{1}{a} - \frac{a}{a^2-d^2}\right) = -\frac{2e^2d^2}{a(a^2-d^2)} = -\frac{2\mu^2}{a(a^2-d^2)} \approx -\frac{2\mu^2}{a^3}$$

(198)

Dans le cas (b), on a:

$$E_{pot} = \frac{2e^2}{\sqrt{a^2+d^2}} - \frac{2e^2}{a} = -2e^2\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{\sqrt{a^2+d^2}}\right) = -\frac{2e^2}{a}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{d^2}{a^2}}}\right) =$$

$$\approx -\frac{2e^2}{a}\left[1 - \frac{1}{\left(1+\frac{d^2}{2a^2}\right)}\right] = -\frac{2e^2}{a}\left(\frac{d^2}{2a^2+d^2}\right) \approx -\frac{e^2d^2}{a^3} = -\frac{\mu^2}{a^3} \qquad (199)$$

Au cours du calcul pour le cas (b) on a effectué un développement en série du type:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(1+a)^{1/2} = 1 + \frac{a}{2} - \frac{a^2}{8} + \ldots \qquad (200)$$

L'interaction de deux dipôles permanents est donnée donc par μ^2/a^3 multiplié par une fonction f de l'orientation; pour deux dipôles alignés, cette force vaut ± 2, suivant qu'ils sont directement opposés (répulsion) ou dans le même sens (attraction).

Pour deux dipôles ayant la même médiatrice, elle vaut ± 1. Mais, l'orientation énergétiquement la plus favorable doit l'emporter puisque la moyenne conduit à une attraction. Cette orientation suit d'ailleurs une loi de Boltzmann, c'est-à-dire en $e^{-\Delta E/kT}$, avec $\Delta E = \frac{\mu^2}{r^3} f$.

En développant le facteur $e^{-\Delta E/kT}$ d'après la formule:

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \ldots \qquad (201)$$

on a: $$e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 1 - \frac{\Delta E}{kT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2 \ldots \qquad (202)$$

Si $\Delta E \ll kT$, ce facteur est égal à $\left(1 - \frac{\Delta E}{kT}\right)$. Le deuxième terme donne la déviation par rapport à une distribution uniforme sur les cas attractifs et répulsifs, d'où il résulte une attraction.

On en déduira facilement que l'énergie de Keesom ou l'énergie d'orientation est proportionelle à : $-\frac{\mu^2}{r^3}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$, c'est-à-dire à: $\frac{\mu^4}{r^6 kT}$. Un facteur numérique apparait lorsqu'on intègre sur toutes directions. Donc l'énergie de Keesom est:

$$E_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT}\frac{1}{r^6} \qquad (203)$$

On voit bien qu'à très hautes températures, lorsque toutes les orientations sont également probables, l'énergie d'attraction s'annule.

L'effet inductif ou l'effet de Debye

Debye a ajouté une énergie d'interaction résultant de l'attraction entre un dipôle permanent et les moments induits par ce dipôle dans les molécules voisines.

On sait que la formation d'un dipôle induit consiste dans la séparation des charges électriques sous l'influence d'un champ extérieur (perturbateur).

L'énergie potentielle des deux charges opposées dans un champ électrique est:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_{pot} = e_0\varphi_2 - e_0\varphi_1 \tag{204}$$

où φ_1 et φ_2 sont les valeurs des potentiels des charges dans les points respectifs.

Si on considère le champ E dans la direction de l'axe x, on peut écrire (Figure 78):

$$E_{pot} = \frac{e_0 d\cos\theta(\varphi_1 - \varphi_2)}{d\cos\theta} = e_0 d\cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \mu\cos\theta\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \mu\cos\theta E = \mu E \tag{205}$$

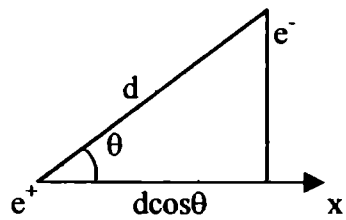


Figure 78. Répartition des charges électriques vis-à-vis du champ électrique

Si on augmente la valeur du champ E par dE, on obtient pour l'énergie potentielle la valeur: $dE = -\mu\, dE = -\alpha\, E\, dE$ puisque $\mu = \alpha E$, où α est la polarisabilité.

Si le champ varie de 0 à E, on a l'énergie nécessaire pour la formation du dipôle:

$$\int dE_{pot} = E_{pot} = -\alpha\int_0^E EdE = -\frac{\alpha E^2}{2} \tag{206}$$

À une distance r, le dipôle crée un champ $E = \frac{\mu}{r^3}$. Donc l'énergie potentielle est proportionnelle à $\frac{\alpha\mu^2}{r^6}$. La température n'influe pas sur cette énergie.

En effet, dans ce cas, il y a toujours une attraction; l'orientation mutuelle n'a pas d'importance, si du moins, on suppose que α ne dépend pas de la direction.

Le facteur numérique s'obtient en tenant compte du fait que la molécule 1 agit sur 2, mais aussi que 2 agit sur 1 et en prenant la valeur moyenne de E^2 sur les angles γ du dipôle permanent et de la ligne joignant les deux molécules. On peut l'obtenir en décomposant le champ suivant la direction joignant les deux molécules et la direction perpendiculaire. On a alors:

$$E^2 = \frac{\mu^2}{r^6}\left(4\cos^2\gamma + \sin^2\gamma\right) = \frac{\mu^2}{r^6}\left(1 + 3\cos^2\gamma\right) \tag{207}$$

Puisque la valeur moyenne de $\cos^2\gamma = 1/3$, il s'ensuit que l'on a:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E^2 = \frac{2\mu^2}{r^6} \quad \text{d'où} \quad E_{pol} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \tag{208}$$

L'interaction de London ou l'énergie de dispersion

Dans les cas des gaz rares qui n'ont aucun moment dipolaire, aucune de ces explications n'est valable alors que, dans presque tous autres cas, il n'y a absolument pas d'accord entre la valeur calculée de l'énergie d'attraction et celle determinée expérimentalement.

Un calcul précis effectué par London pour l'interaction de deux atomes d'hydrogène à grande distance et basé sur la mécanique ondulatoire fournit une troisième forme d'énergie d'interaction de Van der Waals, *l'énergie de London ou l'énergie de dispersion* , qui s'ajoute à celles de Keesom et de Debye.

Une explication classique de ce type d'interaction se traduit ainsi: si nous pouvions prendre des clichéts instantanés d'une molécule, ou d'un atome, nous trouverions des arrangements des noyaux et des électrons tels que l'ensemble présente un moment dipolaire. Ceci est également valable pour un atome dont la distribution des charges présente la symétrie sphérique comme les gaz rares, par exemple, et l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. En prenant la moyenne sur un grand nombre de clichés, il n'y a pas de direction privilégiée, c'est-à-dire aucun moment dipolaire. On peut considérer que, par le mouvement de vibration au point zéro, apparaît un dipôle variable, dont le champ électrique polarise l'autre atome en y induisant un dipôle en phase avec le premier. Ces deux dipôles ont une action l'un sur l'autre. Ce mouvement au point zéro est donc, pour ainsi dire, accompagné d'un champ électrique synchronisé, mais il ne s'agit pas d'un rayonnement parce que l'atome est dans l'état fondamental et que l'énergie de zéro ne peut être transformée en énergie de radiation.

Le calcul théorique donne pour l'énergie d'attraction:

$$E_L = -\frac{3}{4}\frac{h\upsilon_0\alpha^2}{r^6} \tag{209}$$

où ν_0 est la fréquence de l'énergie de zéro et α est la polarisabilité.

Cette attraction de Van der Waals est toujours présente, même lorsqu'il y a une liaison appartenant à l'un ou l'autre des trois types de liaison chimique. C'est une interaction attractive et sans direction privilégiée. Elle ne conduit pas à une saturation et n'agit qu'à des distances de l'ordre de grandeur du rayon de la particule. Enfin, on voit qu'elle dépend de la polarisabilité de chaque particule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'énergie d'interaction résultant des forces Van der Waals est dix à vingt fois plus faible que celle résultant des liaisons atomique ou ionique. Il n'est pas étonnant que ce type de liaison ne conduise pas à la formation d'espèces chimiques avec des molécules stables.

Le résultat de l'interaction de London est l'agglomération de particules identiques, ce qui explique l'existence de l'état liquide et même solide pour les molécules symétriques (les gaz rares, par exemple).

Néanmoins, le nombre de composés formés sous l'influence de la liaison de Van der Waals, en général, est loin d'être négligeable. À ce groupe appartiennent de nombreuses combinaisons moléculaires, surtout de composés organiques. Il faut exclure tout autre changement dans la configuration électronique (formation de liaisons atomiques, formation de sels, échanges d'atomes,etc.).

Dans un premier groupe de combinaisons moléculaires, les deux partenaires possèdent chacun un moment dipolaire. L'on peut alors considérer que le composé a pu se former grâce à la possibilité pour les dipôles d'atteindre une orientation mutuelle favorable. Les phénomènes dans lesquels des dipôles avec proton, particulièrement FH, OH, NH jouent un rôle, sont étudiés à la liaison hydrogène. Il y a dans ce cas les hydrates et alcoolates organiques, les combinaisons de l'éther, etc.

Composés d'insertion. Ici, la formation du composé est commandé par la tendance à former une phase de densité aussi élevée que possible par inclusion de molécules extérieures, ceci pour autant que la structure est compatible avec la taille des molécules, en vue d'atteindre l'état d'énergie minimum. Il y a de ce type-là, les clathrates et les adducts.

1.*Clathrates* (composés en cage). Ce sont des composés, par exemple, de l'hydroquinone avec de nombreuses substances gaseuses, tels que SO_2, HCl et les gaz rares. Powell a étudié leur structure cristalline et leurs propriétés. L'hydroquinone forme un réseau dans lequel les molécules sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène. Il y a dans ce réseau des cavités complètement fermées de diamètre 4,2Å où il y a place pour des molécules comme: SO_2, CO_2, CO, H_2S, HCl, N_2, Ar, Kr, Xe, etc.

Celles d'H_2, H_2O, He, Ne qui sont trop petites ne restent pas dans le réseau. Il y a une cavité pour trois molécules d'hydroquinone, mais la composition réelle est un peu plus faible que 1:3, par exemple: SO_2 0,88, Kr 0,74 et Xe 0,88 moles pour trois moles d'hydroquinone.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On connait aussi des hydrates de gaz pour CO_2, SO_2, N_2O, H_2S, CH_4, C_2H_2, Ar, Kr, Xe, ayant une composition approximative 1:6. Par exemple, Ar.5,75 H_2O ou ceux de C_2H_5Cl, CH_3Cl à 17 H_2O.

La stabilité de ces composés croît avec la polarisabilité, mais celle-ci peut indiquer à la fois une interaction de London ou de Debye. Le nombre de coordination très élevé de certains hydrates de gaz rend très improbable une contribution appréciable des forces de Debye, mais, au contraire, favorable à l'interaction de London.

2.*Adducts*. Un groupe de substances très proches des hydrates de gaz est formé des composés de l'urée (et de la thiourée) avec un grand nombre de substances organiques à molécules à grande chaîne et non ramifiées comme les hydrocarbures saturés normaux, les oléfines, les alcools, les acides, les esters, les cétones.

L'urée se présente, comme la glace dans les hydrates de gaz, sous une forme cristalline particulière, qui présente de longs canaux de telle sorte qu'il y a 2,4Å d'espace libre entre les molécules successives. L'énergie de liaison croît d'une quantité constante pour chaque atome de carbone suplémentaire (groupement CH_2).

La couleur bleue de l'iode en présence de l'empois d'amidon est aussi due à la formation d'un composé d'insertion dans lequel les molécules d'iode sont disposées linéairement à l'interieur des canaux par les spirales des molécules d'hydrate de carbone.

Complexes accepteurs-donneurs d'électrons. On peut distinguer deux types de ceux composés suivant que le doublet non partagé fourni par le donneur et la configuration incomplète de l'accepteur existe déjà dans l'état fondamental des composants, ou non.

Par exemple, BF_3 (accepteur, ayant une configuration de sextet) et des molécules organiques qui possèdent des doublets d'électrons non partagés, tels que amines, gaz rares, éthers (donneurs) forme des composés de ce type-là. Les énergies des liaisons sont notables (BF_3,NH_3: 42 kcal; BF_3.éther : 14 kcal).

On a trouvé que dans les composés de BF_3 et des amines, les atomes de fluor et d'azote forment un tétraèdre autour du bore. Ces composés ont des moments dipolaires élevés dus à la fois au transfert électronique et à la configuration pyramidale des molécules BF_3.

On obtient des complexes moléculaires avec $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ qui jouent le rôle d'accepteur et des molécules organiques (donneurs) qui contiennent des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote. Avec les tétra- et pentahalogénures, il n'y a plus de sextet d'électrons sp, mais une couche d incomplète où se placent les électrons des donneurs. Ce

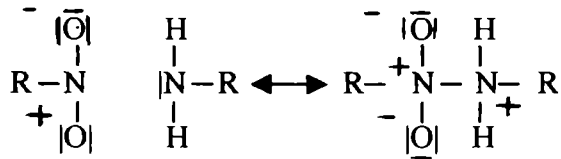
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

phénomène s'accompagne d'un passage à une structure pyramidale. Le donneur et l'accepteur, dans ce cas, peuvent être considérés comme un acide et une base de Lewis.

Des complexes peuvent aussi se former entre une molécule acceptrice potentielle d'électrons, dans laquelle la configuration d'accepteur (ou la paire non-partagée) n'existe que dans une configuration excitée et une molécule où la paire libre (ou la configuration d'accepteur) existe dans l'état fondamental. Par exemple, des complexes moléculaires formés d'une part des composés nitrés aliphatiques et aromatiques (nitrométhane, tétranitrométhane, nitrobenzène, acide picrique, etc) et d'autre part des amines aromatiques (aniline, pyridine),les hydrocabures non saturés aliphatiques et aromatiques, les éthers, etc. Cette association est fréquemment accompagnée de phénomènes colorés frappants et de la formation de composés crystallisés. Puisque la couleur est liée à la nature des molécules, elle indique que les niveaux des électrons π des deux molécules sont fortement abaissés.

Brackman a expliqué la formation de ces composés par "une résonance complexe" où l'état fondamental est décrit comme un état de résonance entre une configuration "avec liaison" et une ", sans liaison".

Par exemple, dans le cas d'un composé nitré et d'une amine:



(la deuxième configuration est peu probable à cause de la règle des charges adjacentes).

Si on fait une comparaison avec les composés en sextet (BF_3) et des molécules à doublet électronique non-partagé, dans ce cas-là, pour atteindre la configuration en sextet, il faut plus d'énergie et la faible chaleur de formation observée n'est que la différence entre cette énergie de promotion et les énergies de liaison et de résonance. Néanmoins il est intervenu un changement appréciable de la distribution électronique et par conséquent du spectre.

Mulliken a donné une théorie quantique de la liaison dans ces complexes moléculaires. Il considère aussi une résonance entre des configurations sans liaison AD, et des configurations "datives" A^-D^+. Ces dernières sont équivalentes aux configurations de Brackman qui résultent aussi d'un transfert d'électrons du "composé N" donneur (base de Lewis) au "composé en sextet" accepteur (acide de Lewis).

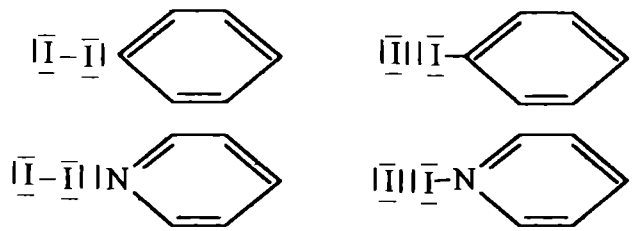
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La configuration "sans liaison" fournit la plus forte contribution à l'état fondamental. Ce sont au contraire les configurations datives qui contribuent le plus à l'état stationnaire du premier niveau excité. Dans la formation du complexe ce dernier niveau est, en général, plus abaissé que le fondamental (effet bathochrome).

On sait que l'iode donne des solutions violettes avec des solvants comme CS_2, des hydrocarbures aliphatiques saturés, des composés halogénés et d'autre part, des solutions allant du rouge au brun avec du benzène, toluène, éthers, dioxane, alcools, pyridine, etc.

Dans les solutions brunes, il y a un complexe 1:1 qui donne lieu à un déplacement de la bande d'absorption de l'iode du visible vers les courtes longueurs d'onde. De plus il apparaît une nouvelle bande dans l'ultraviolet à 300 nm.

La constitution des complexes I_2 – benzène et I_2 – pyridine peut être considérée comme résultant de la résonance entre deux configurations (Figure 79).



Pas de liaison Liaison active

Figure 79. Les structures des complexes iode-benzène et iode-pyridine

Les forces de Van der Waals ne jouent pas un grand rôle dans la formation de composés chimiques stables, mais de nombreuses propriétés physico-chimiques comme la volatilité, la solubilité, la miscibilité, la viscosité, la tension superficielle sont determinées par celles-ci, puisqu'elles dépendent toutes d'interactions moléculaires et, par conséquent, de l'énergie cohésive.

Dans la série des gaz rares, la chaleur d'évaporation et le point d'ébullition s'élèvent régulièrement avec le poids atomique. Ceci concorde avec la variation de la polarisabilité divisée par le volume α /v ou α /d^3, quantité trouvée dans la formule de London.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De nombreux composés organiques, comme les hydrocarbures et leurs dérivés totalement halogénés, n'ont pas ou n'ont que de très faibles moments dipolaires. Si on remplace successivement dans le deuxième groupe le F par Cl, Br et I, on augmente la polarisabilité plus que le volume si bien que l'attraction de London augmente elle aussi. Grâce à l'additivité de ces forces, l'énergie cohésive totale peut être considérée comme la somme des contributions atomiques. Ainsi chaque atome d'halogène apporte une contribution déterminée à cette énergie de cohésion et donc aussi à la température d'ébullition.

Le même raisonnement pour les halogénures de B, P et Al. À l'exception de AlF_3, les points d'ébullition s'élèvent du fluorure à l'iodure.

Les forces d'attraction de Van der Waals déterminent aussi d'autres propriétés des liquides normaux (non conducteurs).

Dans le cas des hydrocarbures, la viscosité croît de la même façon que la volatilité décroît lorsqu'augmente la taille des molécules. La forme, le degré de ramification influent encore à la fois sur la viscosité et la volatilité. Si la molécule est très ramifiée elle rapproche d'une forme sphérique et l'interaction diminue; ainsi la viscosité est-elle faible et la volatilité plus grande.

Dans la lubrification de surfaces métalliques mobiles, des couches orientées sont formées, solidement ancrées à la surface du métal, par les groupements carboxyles. Les deux surfaces métalliques ne sont plus liées que par les interactions de London qui existent entre les parties hydrocarbonnées des deux couches lubrifiantes.

La miscibilité mutuelle des liquides et la solubilité des non-électrolytes solides ou gazeux dans les liquides sont aussi déterminées par les interactions de Van der Waals.

Dans le cas des gaz non polaires (H_2, O_2, N_2) l'interaction dépend en premier lieu de forces de London. La solubilité augmentera donc si la polarisabilité du gaz par unité de volume augmente, ou aussi celle du solvant. Ces deux influences apparaîtront plus clairement lorsque l'autre constituant sera aussi polarisable.

Pour les gaz à faible polarisabilité, on s'attendra à ce que la solubilité décroisse lorsque la polarisabilité du solvant augmente. Pour les gaz à grande polarisabilité, ce sera exactement le contraire.

La solubilité sera faible dans des solvants où la cohésion est principalement assurée par des interactions dipôle-dipôle (en particulier liaison H). La grande énergie cohésive du solvant n'est que peu compensée par l'interaction de Debye avec la molécule dissoute.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut dire qu'en général les composés similaires sont miscibles entre eux; la solubilité diminue cependant lorsqu'augmente la différence de volatilité, c'est-à-dire des cohésions. Par "similaires", on entend des composés dont les énergies de cohésion proviennent du même type d'interaction. Ainsi les composés halogénés sont miscibles aux hydrocarbures, les alcools légers et les polyols sont miscibles entre eux et miscibles à l'eau.

Le point de fusion est lié lui aussi à l'énergie cohésive. En général, un point d'ébullition élevé est lié à un point de fusion élevé, mais le rapport des deux températures de fusion et d'ébullition varie entre 0,5 et 1,1. La relation entre le point de fusion et la structure des composés est très complexe. Comme les structures cristallines sont presque toujours différentes, pour des substances isomères, on comprend qu'on ne puisse donner pour le point de fusion d'une substance, une règle générale exacte. Néanmoins, on constate toujours que les isomères para disubstitués du benzène fondent à une température sensiblement plus élevée que les autres isomères, bien que les températures d'ébullition soient voisines.

Il est aussi intéressant de comparer le benzène et ses produits d'hydrogénation. Les points d'ébullition sont égaux mais les composés symétriques ont des points de fusion plus élevés.

Mais ce n'est pas ici qu'on finit les exemples où les forces de Van der Waals sont présentes.

La liaison hydrogène

On a longtemps distingué les liquides normaux, non associés, et les liquides anormaux, associés, qui présentent des écarts à des lois diverses, par exemple, la lois de Trouton ou celle selon laquelle les points de fusion et d'ébullition s'élèvent quand la masse molaire augmente, etc. Ces exceptions concernent, entre autres, les trois séries de composés hydrogénés des éléments des colonnes 15,16 et 17. Les trois plus légers (NH_3, H_2O, HF) devraient chacun, dans leur série, avoir les points de fusion et d'ébullition les plus bas, mais ce n'est pas le cas (Tableau 13).

Les trois autres termes de chaque série ne présentent pas, par contre, d'anomalies; leurs points de fusion et d'ébullition varient régulièrement avec la masse molaire. D'autre part, presque toutes les autres molécules avec des groupements CH comme les hydrocarbures , par exemple, se comportent normalement.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On trouvera donc, des phénomènes d'association avec une force décroissante dans la série des dipôles HF, OH, NH alors que le dipôle CH conduira, dans de rares cas, à un comportement analogue quoique moins fort.

Tableau 13. Les points d'ébullition (^{0}C) des certains composés hydrogénés

Composés	M	$T_{ébul.}$	Composés	M	$T_{ébul.}$	Composés	M	$T_{ébul.}$
NH_3	17	-33	H_2O	18	100	HF	20	+19
PH_3	34	-87	H_2S	34	-61	HCl	36,5	-84
AsH_3	78	-55	H_2Se	81	-42	HBr	81	-67
SbH_3	131	-17	H_2Te	130	-2	HI	128	-35

Les moments dipolaires électriques mises en jeu sont assez faibles et des molécules ayant des groupements polaires à moment plus grand ou aussi grand, comme C-F, C-Cl, C-NO_2, etc., ne sont pas associées dans l'état liquide.

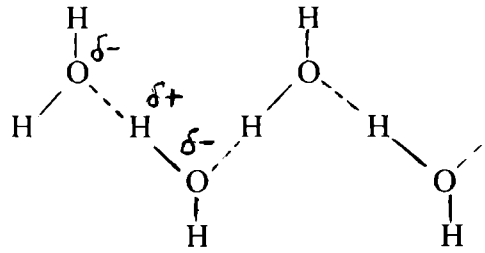
Ce comportement particulier de l'atome d'hydrogéne a conduit Huggins ainsi que Latimer et Rodebush à introduire le terme spécial de *liaison hydrogène* pour désigner l'interaction dans laquelle l'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif X donne lieu à une liaison avec un deuxième atome électronégatif Y. La liaison peut être donc considérée comme une interaction ion-dipôle ou dipôle-dipôle du type $A^{\delta^-} - H^{\delta^+} ... B^-$ ou $A^{\delta^-} - H^{\delta^+} ... B^{\delta^-} - R^{\delta^+}$ où R est le reste de la molécule qui contient l'atome électronégatif B.

D'autre part, l'hydrogéne est un très petit atome et l'azote, l'oxygène et le fluor sont, pour leur part, les plus petits atomes de leurs colonnes respectives. Les centres positif d'une molécule et négatif d'une autre, peuvent donc s'approcher à très courte distance et les forces d'attraction devenir très fortes.

Les interactions dipôle-dipôle sont donc particulièrement fortes dans ces composés et, à l'état solide ou à l'état liquide, leurs molécules sont fortement associées, selon des schémas tels que:

$$\overset{-\delta \quad +\delta}{\ldots H - F \ldots H - F \ldots H - F \ldots}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Ces associations ont toujours lieu par l'intermédiare d'un atome d'hydrogène. Par exemple, dans l'eau, autour de l'oxygène (qui a deux doublets non liants) il peut s'établir deux liaisons hydrogène avec deux autres molécules, complétant le schéma tétraédrique. Dans la glace, solide cristallin, ordonné, chaque oxygène est entouré de deux atome d'hydrogène liés par covalence et de deux atomes d'hydrogène associés par liaison hydrogène. Cela signifie que la liaison est dirigée.

Ce type de liaison est plus forte que les autres interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom). Il y correspond des énergies de 10 à 30 kJ/mol qui restent cependant encore faibles par rapport aux énergies des liaisons covalentes qui se situent entre 200 et 400 kJ/mol.

Un atome d'hydrogène participant à une liaison hydrogène demeure donc beaucoup plus fortement lié à sa molécule d'origine qu'à la molécule avec laquelle s'établit l'interaction. Cela signifie que l'atome d'hydrogène central est situé asymétrique par rapport à ses voisins.

Il y a plusieurs théories concernant la nature de la liaison hydrogéne. En voilà quelques unes. La liaison où l'hydrogène est divalent (avec deux liaisons par paires d'électrons, bien que la couche K ne puisse recevoir qu'une seule paire) ou la résonance du proton analogue à celle des électrons dans le benzène. Ces deux théories sont fausses.

La position excentrique du dipôle dans ces groupements conduit à une meilleure explication des causes de cet effet.

L'explication électrostatique de la liaison hydrogène est maintenant acceptée.

Dans la réaction entre KF et HF il y formation de l'ion bifluorure HF_2^- ; une réaction analogue se produit entre KF et BF_3 en formant KBF_4. Dans ce dernier cas, le nombre de coordination par rapport au fluor, du bore trivalent, est quatre conformément au calcul électrostatique. L'ion hydrogène est extrêmement petit ayant ici un nombre de coordination supérieur à sa valence, soit deux. Le même phénomène d'un nombre de coordination deux apparaît aussi dans les autres groupements OH et NH dans la limite où l'atome d'hydrogène est sous forme ionique. La capacité de former des liaisons hydrogène décroît avec le caractère

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ionique de la liaison qui résulte de la diminution d'électronégativité dans la série FH, OH, NH, CH.

Dans les limites de la théorie de la liaison de valence, Pauling admit l'existence des structures en résonance. C'est, par exemple, pour le système O –H ...O qui est un hybride entre trois configurations:

$O_A - H \quad O_B$ liaison atomique

$O_A^- H^+ \quad O_B$ liaison ionique

$O_A^- H — O_B^+$ transfert de charge et liaison

ou encore pour HF_2^- :

$$:\ddot{F}: H^+ F^- \rightarrow [\ F^- H^+ F^-\ ] \rightarrow [\ F^- H^+ :\ddot{F}:]$$

Dans la théorie des orbitales moléculaires la liaison hydrogène est expliquée d'une façon unitaire. Il y a une association de trois orbitales atomiques avec formation de trois orbitales moléculaires tricentrées: une orbitale moléculaire de liaison (OML), une orbitale moléculaire d'antiliaison (OMA) ou antiliante et une orbitale moléculaire non-liante (OMN). Les électrons occuperont l'orbitale liante et celle non-liante en se réalisant ainsi des liaisons σ tricentrées. En admettant une telle façon de liaison, l'hydrogène est lié soit bicentré avec l'atome le plus proche, soit tricentré avec les deux atomes électronégatifs, en se plaçant juste à la moitié distance de deux atomes. On dit alors qu'il y a une *liaison hydrogène symétrique.*
La *liaison asymétrique* s'explique par une délocalisation partielle des électrons dans l'orbitale antiliante, en affaiblissant la liaison.

Au point de vue structural, il existe deux sortes de liaison hydrogène: des liaisons *intermoléculaires* entre les atomes des molécules différentes et *intramoléculaires* entre les atomes d'une même molécule.

L'association des molécules d'eau, d'acide fluorhydrique, d'alcools, d'acides organiques, etc., résulte de la formation de fortes liaisons hydrogéne intermoléculaires avec une énergie de dissociation d'environ 6 kcal/mol. Il peut résulter, de l'association, la formation de composés complexes stoechiométriques comme des dimères de molécules. C'est le cas des acides organiques tels que l'acide formique, l'acide acétique et l'acide benzoïque. Ces molécules doubles ont des moments dipolaires résultants faibles ou nuls et l'association conduit à une diminution de la constante diélectrique du liquide.

Des composés moléculaires peuvent aussi se former par l'intermédiaire de la liaison hydrogène. Ceci est la règle pour de nombreux hydrates et alcoolates de divers composés

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

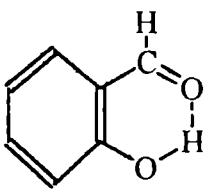
organiques et pour des composés du phénol avec des substances possédant des groupements NH_2, ROR, C=O.

Dans le cas des associations non stoechiométriques (l'eau, l'acide fluorhydrique, le phénol, etc.) non seulement la chaleur latente d'évaporation s'accroît, mais aussi l'entropie d'évaporation. La constante de Trouton, C_v/T_f, où C_v est la chaleur molaire de vaporisation (en cal) et T_f la température absolue d'ébullition est plus élevée que celle des liquides normaux (21,5 cal/mol.K). Par exemple, pour l'eau cette constante vaut 26, pour l'alcool 27,2, etc.

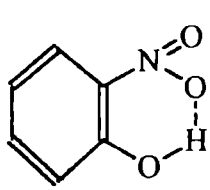
La structure cristalline de la glace présente une similitude avec celle des variétés de SiO_2: chaque molécule d'eau est entourée par un tétraèdre de quatre autres molécules. Chaque molécule d'eau agit comme donneur de proton pour deux liaisons hydrogène et comme accepteur pour les deux autres. Dans la glace ordinaire, la distance O-O est de 2,76 Å et la distance O-H de 1,01Å. L'énergie de sublimation de la glace (ΔU = 11,69 kcal/mol) contient environ 3 kcal d'énergie cohésive due à l'attraction de London, ce qui la laisse environ 8,7kcal pour l'énergie correspondant à la rupture de deux liaisons hydrogène par molécule. Cette structure ressemble à celle de la tridymite. La propriété originale de l'eau de passer par un maximum de densité à 4^0C doît être attribuée au passage graduel de la forme tridymite résiduelle à la structure du type quartz; lorsque la température devient plus élevée, la dilatation thermique normale devient prédominante.

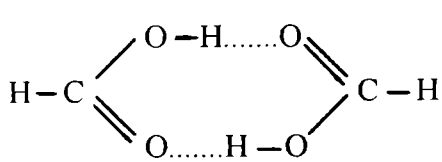
L'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire conduit à la formation des chélates (dérivé de l'image d'une pince de crabe). Ce processus dépend de facteurs géométriques. Dans les dérivés du benzène, un groupement OH ne pourra être lié par liaison hydrogène à un autre groupement OH, ou COOH, ou CHO, si ces derniers sont en position ortho par rapport à lui.

D'autres facteurs stériques peuvent aussi jouer un rôle; ainsi, en général, la formation d'un cycle à cinq ou six atomes est plus favorable à la formation d'un pont hydrogène:



Liaison hydrogène intramoléculaire





Liaison hydrogène intermoléculaire

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La liaison hydrogène intramoléculaire a, comme celle intermoléculaire, une grande influence sur les propriétés physiques et chimiques. Ainsi, parmi les trois acides hydroxybenzoïques, l'isomère ortho (l'acide salicylique) est, à cause de la chélation, moins soluble dans l'éther que les deux autres isomères qui ont les mêmes propriétés, étant moins polaire. Le même résultat se retrouve avec les isomères de l'aldéhyde salicylique, les nitrophénols, etc. Le point d'ébullition est abaissé par formation d'une liaison hydrogène interne puisque celle-ci diminue l'énergie de la molécule libre.

La liaison hydrogène a aussi une influence sur l'acidité, par exemple, des acides hydroxybenzoïques mentionnés. En effet, l'attraction protonique du groupement carboxylique est partiellement saturée et la basicité de l'anion est, en conséquence, plus faible.

La présence de la liaison hydrogène peut être mise en évidence par des diverses méthodes: spectroscopie IR, difraction des rayons X, RMN, etc.

Il apparaît donc, que la liaison hydrogène est d'une très grande importance et peut expliquer beaucoup de propriétés des composés.

Les diverses forces qui agissent sur les espèces chimiques sont récapitulées dans le tableau 14. Elles sont classées par ordre de force décroissant depuis les liaisons covalentes et ioniques jusqu'aux forces de London.

Tableau 14. Résumé des forces et des interactions chimiques

Type d'interaction	Force	Fonction énergie-distance
Liaison covalente	Très forte	Complexe, mais relativement longue portée
Liaison ionique	Très forte	$1/r$, portée relativement longue
Ion-dipôle	Forte	$1/r^2$, courte portée
Dipôle-dipôle	Modérément forte	$1/r^3$, courte portée
Ion- dipôle induit	Faible	$1/r^4$, très courte portée
Dipôle-dipôle induit	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte
Forces de dispersion London	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En général, l'influence d'une force donnée sur les propriétés physiques et chimiques dépend de sa place dans le tableau 14. Par exemple, les points d'ébullition des gaz rares sont détérminés par les forces de London, parce qu'aucune autre force n'intervient. Mais, dans le cristal d'un composé ionique, bien que les forces London soient toujours présentes, elles sont insignifiantes par rapport aux très fortes interactions ioniques et peuvent être négligées en première approximation.

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA STRUCTURE DES MOLÉCULES

Il y a un nombre assez grand de méthodes physiques qu'on peut utiliser pour déteminer la structure d'une molécule.

Celles-ci peuvent être classer comme suit:

-Méthodes optiques qui incluent l'étude des spectres d'absorption ultraviolets, visibles, infrarouges, hertziens et aussi des spectres Raman.

-Méthodes magnétiques qui s'appuient sur la détermination des propriétés diamagnétiques ou paramagnétiques des corps, sur l'étude de la résonance paramagnétique électronique, de la résonance magnétique nucléaire, etc.

-Méthodes électriques basées sur l'étude des dipôles électriques et de façon générale, de la polarisation des molécules, le problème de la réfraction moléculaire qui peut être rattaché à celui de la polarisation moléculaire.

-Méthodes basées sur l'étude de la diffraction des rayons X, diffraction des électrons et des neutrons.

3.1. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES MOLÉCULES

Polarisation électrique et structure moléculaire

Les substances, d'après leur comportement dans un champ électrique, peuvent être divisées en: conducteurs électriques d'ordre I – métaux, conducteurs électriques d'ordre II – électrolytes et isolateurs ou diélectriques.

La force F_0 qui s'exerce entre deux charges électriques situées en vide est diminuée s'il y a entre elles un diélectrique; le rapport $\frac{F_0}{F} = \varepsilon$ où ε est *la constante diélectrique.* On peut aussi la définir comme le rapport entre la capacité d'un condensateur ayant entre ses

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plaques un diélectrique et la capacité en vide: $\varepsilon = \frac{C}{C_0}$. Cette constante vaut l'unité pour le vide et elle s'y écart peu pour les gaz à basse pression devenant importante pour les liquides et solides (80 dans l'eau, par exemple, 9 dans le verre, etc).

On a déjà vu que, si les centres de gravité des charges positives et des charges négatives dans une molécule coïncident, en l'absence d'un champ électrique, la molécule est électriquement symétrique et n'a par suite pas de moment électrique propre.

Dans le cas général les charges électriques au sein des molécules sont réparties d'une façon dissymétrique. L'asymétrie d'une molécule peut être induite ou renforcée sous l'action d'un champ électrique extérieur. Pour pouvoir caractériser le degré de déplacement des charges électriques, on utilise *le moment dipolaire*. Soit +q et –q les deux charges positives et négatives, nécessairement égales et de signes contraires, et d leur distance, le moment électrique du dipôle est, par définition: $\mu_0 = q.d$.

Donc, si la matière est soumise à un champ électrique, il se produit deux phénomènes:

-Les charges électriques positives et négatives présentes dans les molécules sont déplacées en sens inverse; il est crée par action du champ électrique un moment dipolaire induit: ainsi la matière est polarisée.

-Les dipôles permanents préexistents à toute action du champ électrique ont tendance à s'orienter sous l'action du champ dans la mesure où le permet l'agitation thérmique.

Il y a donc une superposition d'un moment dipolaire induit et d'un moment dipolaire permanent.

Polarisation induite ou de déplacement. Par ailleurs toutes les molécules peuvent aquérir occasionnellement un moment électrique induit non permanent. Ceci se produit lorsqu'un édifice covalent se trouve placé dans un champ électrique qui exerce des forces de sens opposé sur les noyaux et sur les électrons. Ce champ peut être crée soit par l'approche d'une espèce chargée, soit d'un dipôle permanent.

Si, par exemple, un certain diélectrique se trouve placé entre les armatures d'un condensateur, il y aura dans chaque molécule l'apparition d'un moment électrique induit, donc, toutes molécules se comportent comme des dipôles. Ceux-là sous l'action du champ électrique crée par les armatures seront orientés, de telle sorte que seules les charges trouvées à proximité des armatures restent non neutralisées en créant ainsi une densité de charge à la surface du diélectrique (Figure 80).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

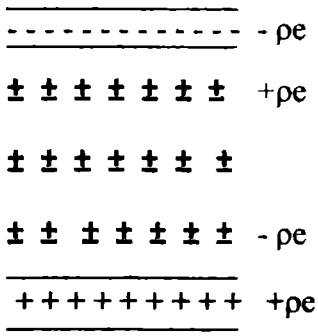


Figure 80. Les couches chargées sur un condensateur

Notons par ds respectivement dl, la section et la longueur d'un élément de volume et par ±Ids la charge induite du champ sur les deux faces du condensateur, alors le moment de dipôle induit sera: $\mu = I\,ds\,dl = I\,dv$ (210)

où I est la densité de charge et dv l'élément de volume.

La polarisation rapporté à l'unité de volume est: $I = \chi E$ (211)

où χ est *la susceptibilité électrique* du milieu qui représente la densité de charge produite par un champ électrique égal à un ampère/cm^3.

Voyons maintenant quelle est l'action supplémentaire du moment de dipôle induit à la surface du diélectrique sur les molécules du diélectrique.

Pour simplifier les choses, détachons d'une des surfaces du diélectrique, une couronne ayant une largeur dx et une surface $2\pi x dx$; la charge électrique sera $2\pi I x dx$ (Figure 81).

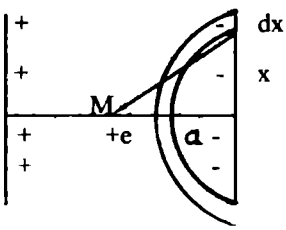


Figure 81. Section dans un condensateur

Entre cette charge et celle du point M (+1), il y aura une interaction coulombienne dont la projection sur la direction perpendiculaire sur les armatures du condenseur est:

$$F = \frac{(2\pi l x dx).(+1)}{a^2 + x^2} \cdot \frac{a}{(a^2 + x^2)^{1/2}} = \frac{2\pi x dx I}{(a^2 + x^2)^{3/2}} a \qquad (212)$$

Par intégration, on obtient l'action de toute surface induite:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi l x dx.a}{(a^2 + x^2)^{3/2}} = 2\pi l \qquad (213)$$

En y ajoutant la répulsion de l'autre couche induite on a $4\pi I$. Donc, on a le vecteur induction électrique: $D = E + 4\pi I$ (214)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le rapport de l'induction au champ étant la constante diélectrique ou pouvoir inducteur spécifique ε, on retrouve la relation:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \tag{215}$$

soit:
$$\chi = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}; \quad I = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \tag{216}$$

Examinons maintenant l'action du champ électrique à l'échelle moléculaire. On peut admettre que le moment électrique induit par molécule, μ, est proportionnel au champ électrique qui agit à l'endroit où la molécule se trouve, soit E_0, avec un coefficient de proportionnalité α, qu'on appelle *polarisabilité* ou *déformabilité moléculaire:*

$$\mu = \alpha E_0 \tag{217}$$

Ce champ électrique local intérieur E_0 est différent du champ électrique extérieur E, par suite de l'action des molécules environnant la molécule considérée. On peut le mettre sous la forme:

$$E_0 = E + \lambda I \tag{218}$$

où λ est le facteur qui dépend de la structure du milieu.

Clausius et Mosotti ont montré que, dans le cas d'un milieu isotrope solide et peu dense, on peut prendre pour λ la valeur $4\pi/3$. Le moment de la molécule est par suite:

$$\mu = \alpha(E + \frac{4\pi}{3} I) = \alpha(E + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E) = \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} \tag{219}$$

Par ailleurs, si N_0 est le nombre de molécules par unité de volume, on peut écrire:

$$I = N_0 \mu = N_0 \alpha E \frac{\varepsilon + 2}{3} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \tag{220}$$

soit:
$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha \tag{221}$$

N_0 peut être évalué en fonction de la masse moléculaire M et de la densité de la substance. En effet: $\frac{N_0 M}{d} = N; N_0 = N \frac{d}{M}$ et l'expression devient:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = P_a + P_e \tag{222}$$

C'est la relation de Clausius et Mosotti et P_M s'appelle *polarisation molaire* et a les dimensions d'un volume. Cette équation donne la possibilité de calculer, en utilisant une grandeur macroscopique observable ε, une autre grandeur α qui caractérise la molécule elle-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

même. On voit donc, que pour les molécules non polaires P_M, et aussi α, sont indépendantes de la température.

On peut donc traduire l'effet d'un champ électrique sur une molécule non polaire comme un écart statique entre la position du centre de gravité des charges positives et celui des charges négatives, le résultat étant l'apparition d'un moment dipolaire induit qui est toujours colinéaire avec E.

Pour les molécules polaires, Debye a observé que α diminue quand la température augmente. Soit donc, une molécule possédant un moment électrique permanent μ. En l'absence du champ électrique, l'agitation thermique donnerait à ces moments une orientation quelconque et, au total, le moment résultant serait nul. Quand on établit un champ, il agit contre l'orientation désordonnée des moments moléculaires en tenant à s'orienter dans sa direction, d'autant plus facilement que la température est plus basse.

Par calcul, on obtient que le moment moléculaire moyen de chaque molécule est de la forme:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2}{3kT} E \qquad (223)$$

Le moment total de la molécule devient, si l'on tient compte tout à la fois du moment permanent et du moment induit:

$$\mu = (\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})E \qquad (224)$$

Il en résulte que l'expression de la polarisation molaire devient:

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}) = P_e + P_a + P_{or} \qquad (225)$$

Dans cette formule, le premier terme $\frac{4\pi N\alpha}{3}$ représente *la polarisation de déplacement*, qui à son tour, se compose de la *polarisation électronique* et *polarisation atomique.*

Le deuxième terme est formé par *la polarisation d'orientation*:

$$P_{or} = \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \qquad (226)$$

L'étude de la variation de la polarisation molaire avec la température fournit un moyen de déterminer la valeur du moment électrique permanent des molécules et aussi des déformabilités. D'habitude, après avoir mesuré ε, on détermine P à diverses températures et on

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trace PT en fonction de T (Figure 82); en mesurant la pente de la droite: $tg\alpha = \frac{4\pi N\alpha}{3}$ on sorte α et de l'ordonnée en origine: $\frac{4\pi N\mu^2}{9k}$, on détermine le moment dipolaire, μ.

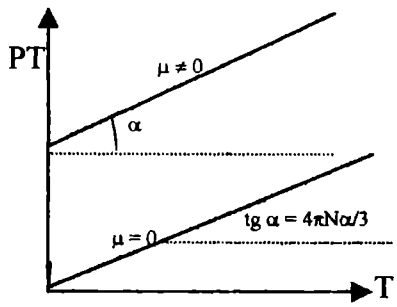


Figure 82. Représentation graphique de la polarisation en fonction de la température

μ est mesuré en coulomb.mètre ou, en debye, les distances intramoléculaires étant de l'ordre de l'angström (1D = $3{,}33.10^{-30}$C.m).

Cette méthode n'est pas toujours applicable: en effet, les variations de la polarisation avec la température étant faibles, il faut, pour les mesurer avec certitude, opérer dans un intervalle de température assez grand, ce qui n'est pas toujours possible. Aussi a-t-il fallu s'adresser à d'autres méthodes et, en particulier, à une méthode faisant intervenir des champs électriques alternatifs de très haute fréquence. Pour comprendre l'effet d'un tel champ, imaginons que, une substance étant placée dans un champ électrique constant, on supprime brusquement ce champ à un moment donné; les dipôles qui constituent les molécules et qui étaient partiellement orientés dans le champ, ne reprennent pas instantanément une direction absolument quelconque et, par suite, le moment moyen ne s'annule pas immédiatement. Il décroît exponentiellement suivant une loi de variation de la forme:

$$\mu = \mu_0 \exp(-t/\theta) \qquad (227)$$

où t est la température et θ, un coefficient caractéristique du système, appelé *temps de relaxation*. θ est d'autant plus grand que les molécules sont plus grosses, la substance plus visqueuse et la température plus basse.

Introduisons maintenant la substance dans un champ électrique alternatif dont la période soit grande vis-à-vis de θ; le réarrangement des orientations se faisant beaucoup plus vite que les variations du champ, l'orientation sera à peu près, à chaque instant, de qu'elle

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

serait dans un champ constant et la polarisation sera donnée par la formule de Clausius-Mosotti.

Une première conséquence de ce fait est la possibilité de mesurer la constante diélectrique au moyen d'onde hertzienne d'assez grande longueur d'onde, ce qui permet d'augmenter la précision des mesures.

Supposons, au contraire, que la période du champ alternatif soit petite par rapport au temps de relaxation; alors le champ a déjà changé le sens que le réarrangement a eu à peine le temps de commencer; l'orientattion des dipôles ne joue donc plus aucun rôle dans les phénomènes diélectriques; seuls subsistent les effets de déformation caractérisés par α. La polarisation prend alors la valeur: $\frac{4\pi N\alpha}{3}$.

La courbe de la variation de la polarisation en fonction de la période présente donc l'aspect représenté sur la figure 83.

Figure 83. Variation de la polarisation de déformation en fonction de T

On voit que la réaction de la matière n'est pas la même pour toutes les fréquences; c'est le phénomène dit *de dispersion.*

La polarisation est très variable quand la période est de l'ordre du temps de relaxation. En fait, les dipôles moléculaires cessent de contribuer à la polarisation pour des fréquences qui peuvent être de 10^6 pour certains solides, 10^{10} pour les liquides de viscosité normale, 10^{12} pour les gaz.

Considérons maintenant un champ électrique de grande fréquence, celui d'une onde lumineuse. Maxwell a montré que, pour une fréquence donnée du champ, le produit de la constante diélectrique ε par la perméabilité magnétique μ est égal au carré de l'indice de réfraction n: $\varepsilon\mu = n^2$. Dans des cas particuliers μ est égal à peu près 1, de sorte que $\varepsilon = n^2$. Ainsi la polarisation molaire prend la forme:

$$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3}N\alpha \qquad (228)$$

On appelle R_M *réfraction molaire.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les mesures de réfraction molaire contribuent, tout comme celles de susceptibilité diamagnétique, à acquérir des renseignements sur la constitution des corps.

Cette relation est rigoureusement valable dans le domaine IR, mais on peut l'appliquer aussi pour le visible. Comme $\alpha = r^3$, on peut déterminer aussi le rayon d'une molécule, en connaissant M et d.

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N r^3 \qquad (229)$$

La déformabilité α peut varier avec la fréquence de la radiation, en particulier pour les radiations visibles; il en est de même pour l'indice de réfraction, de sorte que la réfraction molaire ne soit définie que pour une radiation de fréquence ν donnée. La réfraction molaire pour une longueur d'onde donnée est pratiquement indépendante de la température comme aussi de l'état d'aggrégation. La polarisation est due ici principalement aux déplacements des électrons sous l'action du champ. La réfraction molaire est une grandeur additive et donc égale à la somme des réfractions atomiques. Elle dépend de la nature des liaisons. On peut, en première approximation, séparer les deux facteurs et considérer que la réfraction molaire d'un composé est la somme des réfractions atomiques corrigées par les termes dépendant de la nature des liaisons. En fait, les réfractions atomiques ont été calculées à partir des réfractions molaires, de telle manière que les apports des liaisons soient nuls pour les liaisons simples les plus usuelles. Les corps minéraux sur lesquels on peut avoir des renseignements sont les composés de coordination et ceux étudiés à l'état gazeux.

En conclusion, dans un champ électrique à basse fréquence (radioélectriques) on détermine une polarisation qui contient tous les constituants: $P_a + P_e + P_{or}$. Quand la fréquence croît (dans l'infrarouge), on détermine seulement la somme $P_a + P_e$. En visible, seuls les électrons puissent se déplacer en suivant les alternances du champ de haute fréquence et c'est ainsi qu'on détermine R_M. *La différence entre la valeur de la polarisation molaire (déterminée par des mesures des constantes diélectriques et des densités) et la valeur de la réfraction molaire est égale à la polarisation d'orientation, d'où on peut calculer le moment dipolaire.*

La connaissance du moment dipolaire nous fournit des détails sur la structure des molécules, surtout celles organiques qui ne sont pas dissociées électrolytiquement

Prenons quelques exemples: pour les hydracides, la détermination expérimentale du moment dipolaire permet de chiffrer le caractère ionique partiel ou encore l'ionicité d'une

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

liaison. Si la liaison est purement covalente, les deux atomes ne portent aucune charge. Si elle est totalement ionique, ils porteraient des charges entières +e et –e. Les charges fictives +δ et -δ définissent la "partie" du caractère ionique dans la liaison réelle.

On a aussi des informations concernant la symétrie de la molécule. La plupart des molécules polyatomiques présentent un moment dipolaire non nul, mais dont la direction ne coïncide pas nécessairement avec celle de l'une des liaisons. Ainsi, la molécule d'eau présente un moment électrique égal à 1,85 D, porté par la bisectrice de l'angle formé par les deux liaisons O-H et orienté vers l'oxygène (Figure 84). La molécule d'eau est équivalente à un dipôle dont la charge négative se situerait sur l'oxygène et la charge positive se trouverait en un point virtuel équidistant de deux atomes d'hydrogène.

On peut donc décomposer vectoriellement le moment dipolaire d'une molécule polyatomique en moments propres à chaque liaison dont il serait la résultante. Il devient ainsi possible de calculer le moment dipolaire d'une molécule, au lieu de le mesurer, en additionnant vectoriellement les moments de ses diverses liaisons, si on connaît la géométrie de la molécule.

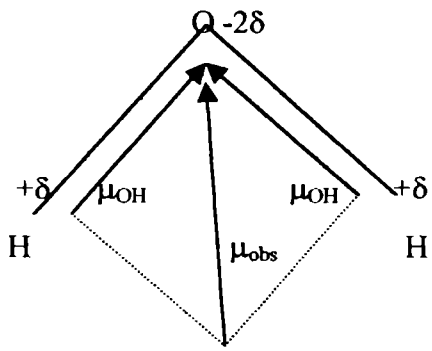


Figure 84. La structure de la molécule d'eau

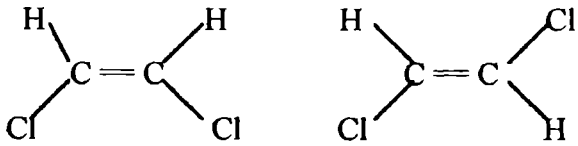
Il peut arriver qu'une molécule dont les liaisons sont polarisées ne soit pas globalement polaire. C'est le cas des molécules symétriques. Par exemple, CO_2, CCl_4, CH_4, etc.

Un exemple très net est celui des dérivés chlorés du méthane dont les moments dipolaires (en D) sont les suivants:

CH_3Cl	1,97
CH_2Cl_2	1,59
$CHCl_3$	0,95
CCl_4	0
CH_4	0

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La mesure des moments dipolaires a contribué à résoudre des problèmes posés par l'isomérie cis-trans. C'est ainsi que le dichlore 1,2 éthylène cis a un moment électrique de 1,89 D, tandis que l'isomère trans n'est pas polaire.



L'additivité parfaite des moments de liaison supposerait que les liaisons soient indépendantes les unes des autres et ne s'influencent pas. Mais, tel n'est pas toujours le cas et parfois ces influences prennent une grande importance. C'est le cas de l'effet inductif qui change la polarité des liaisons ainsi que le moment dipolaire.

Des faits intéressants ont été trouvés en examinant les dérivés monosubstitués et disubstitués du benzène. Le benzène lui-même n'a pas de moment dipolaire, mais tous ses dérivés monosubstitués sont polaires.

Toluène	0,40 D
Acide benzoïque	1,00
Chlorebenzène	1,52
Phénol	1,70
Nitrobenzène	3,90

En ce qui concerne les dérivés disubstitués, il faut tenir compte de la position des radicaux (ortho, méta et para), les résultats s'interprétant en faisant aussi l'hypothèse que les moments électriques ont des propriétés vectorielles additives et aussi que les substituants sont polarisés différemment (par exemple, NO_2^- est négatif vis-à-vis de noyau benzénique, tandis que CH_3 est polarisé positif).

3.2. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA MATIÈRE

L'existence des interactions entre une molécule et un champ magnétique est liée au fait que le mouvement des électrons dans les atomes, comme tout déplacement de charges électriques, crée un moment magnétique.

On a déjà vu que les électrons en mouvement orbital et de spin sont assimilables à des petits aimants qui, étant orientés dans toutes directions, s'annulent réciproquement.

Introduites dans un champ magnétique, les molécules sont magnétisées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Considérons maintenant un champ magnétique dans un milieu homogène. Pour tenir compte de l'influence du milieu on utilise le vecteur B, analogue au déplacement diélectrique D de l'électrostatique, appelé *induction magnétique.* Cette grandeur est liée au champ magnétique H, par la relation: $B = \mu H$; $\mu = B/H$

La constante μ, appelée *perméabilité magnétique*, dépend de la nature du milieu, aussi que la constante diélectrique. Mais celle-ci, à la différence de ε qui est toujous supérieure à l'unité, prend des diverses valeures. Les substances pour lesquelles $\mu<1$ sont appelées *diamagnétiques,* celles ayant $\mu>1$ sont *paramagnétiques* et celles avec $\mu>>1$ sont *ferromagnétiques.*

La grandeur de l'effet magnétique est déterminée pour chaque substance par sa *susceptibilité magnétique.*

Un champ magnétique H fait apparaître dans le milieu un aimantion d'intensité I, de telle sorte que le champ résultant ou l'induction magnétique B dans le milieu, a pour valeur:

$$B = H + 4\pi I \qquad (230)$$

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{I}{H}; \quad \mu = 1 + 4\pi\chi \qquad (231)$$

où $\chi = I/H$ est la susceptibilité magnétique: $\chi = \dfrac{\mu - 1}{4\pi}$ (232)

χ représente le moment magnétique induit dans l'unité de volume par un champ magnétique égal à l'unité. Rapportée à l'unité de masse on obtient la susceptibilité spécifique χ_s, soit: $\chi_s = \chi/\rho$.

Pour les applications à la chimie, on préfère rapporter la susceptibilité à une mole ($\chi_M = M.\chi_s$).

Les substances paramagnétiques sont plus perméables au champ que le vide; les lignes de force magnétique tendent à s'y concentrer de sorte que la substance est attirée vers la région où le champ est plus intense. Leur perméabilité étant supérieure à celle du vide, la susceptibilité est positive.

Les substances diamagnétiques sont moins perméables au champ que le vide; les lignes de force magnétique tendent à s'y relâcher de sorte que la substance est repoussée vers les régions où le champ est faible. La perméabilité est inférieure à celle du vide et la susceptibilité est négative.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La théorie du diamagnétisme et du paramagnétisme a été emise par Langevin en 1905 en tenant compte de la structure électronique de la matière.

Le diamagnétisme. D'après la théorie de Langevin, un électron de charge *e* tournant sur son orbite supposée circulaire à la fréquence ν équivaut à un courant d'intensité eν, de sens contraire à son déplacement. Il produit un champ magnétique perpendiculaire à son circuit, équivalent à celui d'un aimant, de moment:

$$\mu = i\,S = \pi r^2 e\nu \qquad (233)$$

Supposons que l'orbite soit orientée perpendiculairement à un champ magnétique d'intensité H; ce champ va exercer une force radiale Hev, v étant la vitesse de l'électron et, il va en résulter une variation de la vitesse de l'électron, donc de sa fréquence et au total du moment magnétique.

Comme la force centrifuge de l'électron a pour valeur: $F = \frac{mv^2}{r}$ sa variation est liée à la variation de la vitesse Δv, si l'on néglige les variations d'orbite. Comme elle s'oppose à la force radiale Hev, on doit avoir:

$$\frac{2mv\Delta v}{r} + Hev = 0\,; \qquad \Delta v = -\frac{Hevr}{2mv} = -\frac{Her}{2m} \qquad (234)$$

D'autre part: $v = 2\pi r\nu$; $\Delta v = 2\pi r\,\Delta\nu$, d'où on déduit:

$$\Delta v = -\frac{Hev}{2m}\cdot\frac{1}{2\pi r} = -\frac{He}{4\pi m} \qquad (235)$$

La variation du moment magnétique est: $\Delta\mu = \pi r^2 e\Delta v$ (236)

Par suite: $$\Delta\mu = -\frac{\pi r^2 eHe}{4\pi m} = -\frac{He^2 r^2}{4m} \qquad (237)$$

Si on exprime μ en unités électromagnétiques on a:

$$\Delta\mu = -\frac{He^2 r^2}{4mc^2} \qquad (238)$$

Pour toutes orbites de l'atome et aussi pour un atome gramme de matière, on obtient une variation totale ΔM_A qui a pour valeur:

$$M_A = -\frac{NHe^2}{6mc^2}\sum r^2 \qquad (239)$$

Comme pas toutes orbites sont parallèles on introduit un terme de réduction de 2/3. On a ainsi pour la susceptibilité atomique:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\chi_A = \frac{\Delta M_A}{H} = -\frac{Ne^2}{6mc^2}\sum r^2 \qquad (240)$$

On voit donc que, si l'atome n'a pas de moment magnétique permanent, l'action du champ magnétique extérieur a pour effet l'apparition d'un moment magnétique induit dirigé en sens inverse au champ. La relation 240 montre que la susceptibilité diamagnétique est indépendante de la température. D'autre part, $\sum r^2$ représente la somme des rayons carrés moyens des orbites électroniques. La susceptibilité magnétique des atomes et des ions doit donc donner une mesure de leurs rayons.

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière. Toutes substances ayant des électrons appariés sont diamagnétiques. Cet effet se manifeste tant que la substance se trouve sous l'influence du champ magnétique et disparaît en dehors de lui.

Parmi les substances diamagnétiques on trouve la plupart des gaz, tous les métalloïdes sauf l'oxygène, les acides, beaucoup de sels (en particulier ceux incolores), les substances organiques.

Pascal fut le premier qui a reconnu que la susceptibilité diamagnétique est une propriété additive, la susceptibilité diamagnétique étant égale à la somme des susceptibilités atomiques. Il faut donc penser que si les atomes se lient par une covalence simple, de telle sorte que la liaison n'intéresse que deux électrons, peu de changements sont apportés aux autres orbites électroniques. La distribution spatiale de la densité électronique autour de chaque atome, qui détermine la grandeur de la susceptibilité magnétique, est donc approximativement la même quand on passe d'un composé à un autre.

Cependant, pour des composés à doubles liaisons ou pour des noyaux aromatiques, il y a des changements dans la distribution électronique des orbites extérieures; il a fallu donc d'introduire des termes correctifs (χ_λ) dits *constantes de constitution* ou *constantes structurales*. Pour des calculs, il faut aussi prendre les susceptibilités des atomes impliqués dans des liaisons, donc les susceptibilités des atomes liés, pas libres, appelées *incréments atomiques* ou *constantes de susceptibilité* (χ_{at}).

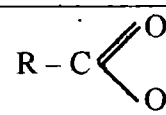
Par suite: $$\chi_M = \sum_k \nu_k \chi_{at_k} + \chi_\lambda \qquad (241)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

où $\chi_{at\ k}$ est la constante de susceptibilité de l'atome k, ν_k étant le nombre des atomes d'une molécule et χ_λ la constante structurale.

Dans le tableau 15 sont données quelques constantes de susceptibilité et constantes structurales pour des diverses liaisons.

Tableau 15. Valeurs des susceptibilités atomiques et constantes structurales

Atome ou type de liaison	$\chi.10^6$	Atome ou type de liaison	$\chi.10^6$
C	-7,4	C = C	+5,5
H	-2,0	R-OH (O alcoolique)	-5,3
Cl	-18,5	 (gr. carboxylique)	-15,15
Br	-27,8	C = O (gr. carbonilique)	-6,4
I	-42,2	Noyau benzénique	-15,1

La sensibilité des propriétés diamagnétiques aux doubles liaisons permet de déceler de petites quantités de forme énolique mêlée à une forme cétonique. On peut aussi, en se basant sur des mesures magnétiques, prévoir les formules réelles de certains composés, c'est-à-dire, on peut décider si les composés ont une formule simple ou double; ainsi, dans l'acide hypophosphorique, le phosphore a l'état d'oxydation +IV (H_2PO_3). Les sels $NaHPO_3$ et Ag_2PO_3 seraient paramagnétiques, mais en réalité sont diamagnétiques. Donc, l'acide est dimère.

Le paramagnétisme. La théorie de Langevin sur le paramagnétisme est basée sur le fait qu'il y a un moment magnétique permanent dans la molécule ou dans l'atome, puisque les moments magnétiques individuels des électrons ne se compensent pas.

Tout champ magnétique extérieur provoque deux effets qui se superposent: il crée un moment magnétique induit correspondant à l'effet diamagnétique et, d'autre part, il tend à orienter chaque aimant dans la direction de ses lignes de force. Cet effet d'orientation est contrarié par l'agitation thérmique qui tend à imposer aux particules un mouvement désordonné.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut évaluer la susceptibilité molaire du système en fonction du moment magnétique de chaque molécule.

En l'absence du champ magnétique, l'agitation thermique donnerait aux aimants élémentaires une orientation quelconque et le moment résultant de l'ensemble, serait nul; quand on établi un champ magnétique il agit contre l'orientation désordonnée des molécules en les orientant dans sa direction, d'autant plus facile que la température est plus basse

Soit μ_0 le moment magnétique élémentaire de chaque molécule ou atome; le calcul permet d'établir que tout se passe comme si le moment magnétique moyen μ de chaque molécule était:

$$\bar{\mu} = \mu_0(\coth x - \frac{1}{x}) \quad \text{avec} \quad x = \frac{\mu_0 H}{kT} \tag{242}$$

En développant en série, on a:

$$\bar{\mu} = \mu_o(\frac{x}{3} + \frac{x^2}{45} + \frac{x^3}{945} + \dots) \tag{243}$$

Pour des champs magnétiques modérés et des températures pas trop basses, on considère seulement le premir terme et en négligeant l'effet diamagnétique:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2 H}{3kT} \tag{244}$$

Le moment molaire I_M est donc:

$$I_M = N\bar{\mu} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} H \tag{245}$$

et par suite:

$$\chi_M = \frac{(N\mu_0)^2}{3RT} \tag{246}$$

La susceptibilité paramagnétique va donc diminuant quand la température s'élève conformément à la loi de Curie, $\chi = \frac{C}{T}$ où C est la constante de Curie, loi qui a été établie bien en avant de la théorie de Langevin. La relation 246 permet de calculer le moment magnétique des molécules à partir de la susceptibilité molaire déterminée expérimentalement.

Il faut maintenant relier les valeurs des moments magnétiques à la structure électronique des atomes et des molécules.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On a déjà vu que le moment magnétique de l'électron devrait être égal à un nombre entier de fois une grandeur élémentaire égale à $\frac{eh}{4\pi m}$ et qui a reçu le nom de *magnéton Bohr-Procopiu* ayant la valeur de $9{,}27.10^{-24}$ A.m^2.

Si on reprend la théorie de l'atome en mécanique ondulatoire, on trouve que la proportionnalité entre le moment magnétique de l'électron dû à son mouvement orbital et le moment de quantité de mouvement orbital subsiste et que la relation:

$$\mu_{orb} = \frac{e}{2m} \mathrm{M_0} \text{ est conservée.} \qquad (247)$$

Comme en mécanique ondulatoire, le moment de quantité de mouvement de l'électron sur son orbite a pour valeur:

$$\mathrm{M_0} = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad (248)$$

il en resulte que le moment magnétique devient:

$$\mu_{orb} = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{eh}{4\pi m} \qquad (249)$$

On voit que le moment magnétique obital de l'électron cesse d'être un nombre entier de fois le magnéton Bohr. En effet, on calcule respectivement pour les électrons s, p, d, f des moments magnétiques orbitaux égaux à 0, 2, 6, 12 μ_0.

Il faut tenir compte aussi du mouvement de pivotement de l'électron sur lui-même, qui crée de la même manière un moment magnétique. Ici encore il y a proportionnalité entre le moment magnétique et le moment mécanique, mais le coefficient de proportionnalité est doublé.

$$\mu_{spin} = \frac{e}{m} \mathrm{M_{spin}} \qquad (250)$$

Comme: $$\mathrm{M_{spin}} = \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad (251)$$

On obtient: $$\mu_{spin} = 2\sqrt{s(s+1)}\,\frac{eh}{4\pi m} \qquad (252)$$

Comme s = $\pm$½ pour un électron, le moment magnétique de spin vaut $\sqrt{3}$ μ_0, qui est ausi le moment magnétique total de tout électron s. Pour les électrons p, d, f, il faut combiner les moments orbitaux et les moments de spin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_j = g\sqrt{j(j+1)}\frac{eh}{4\pi m} \tag{253}$$

où j est le nombre quantique interne de l'électron: j = l ± s et g est *le facteur de Landé* qui est compris entre 1 et 2:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{254}$$

Il serait 2 s'il n'y avait à considérer que le moment de spin, et 1 s'il y avait à considérer aussi le moment orbital.

Si on passe au cas des systèmes à plusieurs électrons, il faut considérer un moment orbital résultant de l'atome:

$$M_0 = \sqrt{L(L+1)}\frac{h}{2\pi} \tag{255}$$

et un moment de spin:

$$M_S = \sqrt{S(S+1)}\frac{h}{2\pi} \tag{256}$$

et le moment total sera:

$$M_J = \sqrt{J(J+1)}\frac{h}{2\pi} \tag{257}$$

À ces moments mécaniques correspondent encore des moments magnétiques:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_0 \tag{258}$$

Mais la contribution du moment orbital est souvent négligeable de sorte que le moment magnétique vaut alors tout simplement:

$$\mu = 2\sqrt{s(s+1)}\ \mu_0 \tag{259}$$

ou:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\ \mu_0 \tag{260}$$

où n est le nombre d'électrons non appariés.

Le fait que le paramagnétisme dénote l'existence des électrons non appariés est confirmé par le fait que seuls donnent des ions paramagnétiques les métaux de transition et les terres rares dont les couches d et f peuvent ne pas être complètes.

Pour les éléments de transition, la couche d incomplète se trouve être la plus externe. Il en résulterait que l'interaction des autres ions de la solution ou du cristal aurait pour effet

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'annuler en totalité ou en majeure partie, le moment magnétique orbital, de sorte que le moment magnétique de tels ions soit interprété en ne tenant compte que de spin.

Dans le tableau 16 on donne les valeurs calculées en utilisant la formule 260 pour les moments magnétiques totals et aussi les valeurs observées expérimentalement.

Les écarts ont été attribués à la contribution des moments orbitaux.

Dans le cas des terres rares, comme la couche 4f est entourée par les couches 5s et 5p, pour le moment magnétique il faut tenir compte aussi de la contribution orbitale. Des calculs précis ont été effectués par Van Vleck, en utilisant la formule:

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_0 \qquad (261)$$

en excellent accord avec les valeurs expérimentales, excepté les ions Eu^{3+} et Sm^{3+}, pour lesqueles il faut tenir compte d'états énergétiques supérieurs.

On voit donc, que le paramagnétisme est lié à la présence des électrons non appariés dans un atome ou dans un ion.

Tableau 16. Les valeurs des moments magnétiques de certains ions

Ions	Nr. d'électrons 3d		Moment magnétique de spin (μ_s)	
	Total	Non appariés	Calculé	Observé
K^+, Ca^{2+}	0	0	0	0
V^{4+}	1	1	1,73	1,70
V^{3+}	2	2	2,83	2,40
V^{2+}	3	4	3,88	3,80
Cr^{2+}	4	4	4,90	4,80
Mn^{2+}	5	5	5,92	5,90

On retrouve les mêmes résultats pour les molécules. Ainsi, ClO_2, NO, NO_2, des radicaux organiques, qui, d'après ce qu'on a déjà dit, présentent un nombre impair d'électrons, sont paramagnétiques. Des molécules à nombre pair d'électrons peuvent aussi être paramagnétiques. C'est le cas, par exemple, de la molécule d'oxygène qui, à l'état fondamental, a deux électrons non appariés, tandis que les molécules dont la multiplicité spectrale est égale à 1, sont diamagnétiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le ferromagnétisme.

En champ magnétique, les substances ferromagnétiques atteignent une aimantation mille fois plus grande que les substances paramagnétiques. La plupart des substances ferromagnétiques présentent le phénomène de *hystérésis.* En représentant l'intensité d'aimantation, I, en fonction de champ magnétique, H, on obtient les courbes formant le cycle de hystérésis (Figure 85).

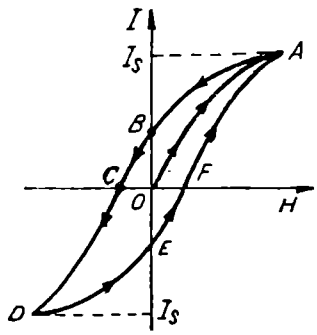


Figure 85. La courbe de hystérésis

À la première aimantation (courbe OA), l'intensité d'aimantation croît et pour des champs magnétiques forts tend vers une limite, appelée *intensité de saturation.* En diminuant le champ, l'intensité parcourt la courbe AB. Au point B, où le champ magnétique est supprimé, la substance garde encore une partie de son aimantation, appelée *rémanance.* Pour la faire disparaître, on doit appliquer un champ invers, $-H_c$ (OC), appelé *champ cohercitif.* Pour décrire le cycle, on varie le champ de $-H_c$ à $-H$ (courbe CD), puis de $-H$ à zéro (DE) et de zéro à H (EFA).

La perméabilité et les autres propriétés magnétiques sont dépendantes de température. À une certaine température, θ_f, *température ferromagnétique Curie*, la substance devient paramagnétique. Au delà de cette température, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \qquad (262)$$

où C est la constante Curie et θ, *la température paramagnétique Curie*, qui est, d'habitude, à $10\text{-}15^0$ plus élevée que la température θ_f.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parmi les éléments chimiques seulement le fer, le nickel, le cobalt, le gadolinium et le dysprossium sont ferromagnétiques; il y a aussi beaucoup d'alliages et d'oxydes ferromagnétiques.

Une explication rigoureuse du ferromagnétisme se fait dans la mécanique quantique; on se contente ici seulement d'esquisser les idées fondamentales qui conduisent à la compréhension de ce phénomène.

Seulement les substances dont les atomes possèdent des électrons non appariés peuvent être ferromagnétiques, mais le fait que la vapeur de fer, aussi que les sels de fer ne sont pas ferromagnétiques, nous conduit à l'idée que ce phénomène est déterminé par les propriétés du cristal, non seulement par la nature des atomes de ce cristal.

Une première interprétation satisfaisante du ferromagnétisme est due à P. E. Weiss (1907) qui a supposé que les corps ferromagnétiques sont formés par des régions ou *domaines*, qui subissent une aimantation spontannée. Dans chaque domaine, l'aimantation spontannée est due à l'existence d'un *champ moléculaire* qui tend à imprimer une orientation parallèle aux dipôles magnétiques. L'interaction qui détermine cette orientation des spins est de nature non magnétique et a été expliquée dans la théorie quantique du ferromagnétisme, élaborée par W.Heisenberg et J.Frenckel. Ils considèrent que l'orientation parallèle des spins S_1 et S_2 de deux atomes voisins est due à une énergie d'échange:

$$W_s = -I_s S_1 S_2 \qquad (263)$$

où I_s représente *l'intégrale d'échange*. Sa valeur peut être soit positive, soit négative, en fonction des rayons des orbites électroniques qui participent à l'échange et de la distance entre les noyaux de ces deux atomes.

Si $I_s < 0$, l'énergie d'échange est négative et il y a donc attraction pour une orientation antiparallèle des spins (cas de la liaison covalente).

Pour $I_s > 0$, l'énergie d'échange est négative si les spins des atomes sont parallèles. La condition de l'apparition du ferromagnétisme est donc que *l'intégrale d'échange soit positive.* Dans figure 86 on indique la dépendance de l'intégrale d'échange de la distance R entre les atomes (c'est-à-dire la constante du réseau) rapportée au rayon r_0 de l'orbite électronique incomplètement occupée.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

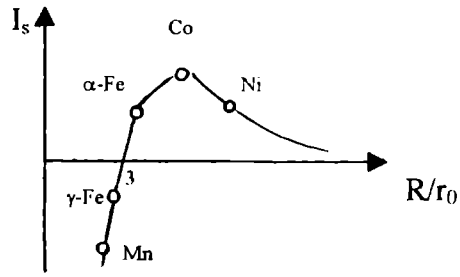


Figure 86. Variation de I_s de R/r_0

On constate que si *la constante du réseau est au moins trois fois plus grande que* r_0, l'intégrale d'échange est positive et de point de vue énergétique il est probable que les spins s'orientent parallèlement. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement. On a constaté, par exemple, que si le manganèse, pour lequel $I_s < 0$, est allié avec du soufre, du bismuth ou de l'arsenic, les distances entre les atomes augmentent, l'intégrale d'échange devient positive et le corps acquérit des propriétés ferromagnétiques. Beaucoup d'autres corps deviennent ferromagnétiques par l'introduction des matériaux étrangers, comme les alliages Mn-Cu-Al, les composés MnSb, MnBi, etc.

Si on prenait en considération seulement la condition que l'intégrale d'échange soit positive, on s'attendrait que tout corps ferromagnétique, à une température $T < \theta$, se comporterait comme un aimant permanent, même en absence d'un champ magnétique extérieur. En réalité on a conclu qu'en absence d'un champ extérieur la substance ferromagnétique se trouve dans un état d'énergie minimale si elle est formée par un grand nombre de régions, de petites dimensions (domaines), caractérisées par l'orientation spontannée parallèle des moments magnétiques de spin des électrons (Figure 87).

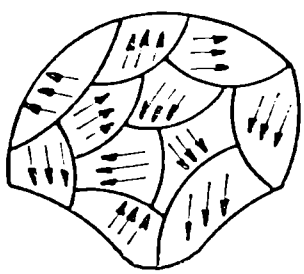


Figure 87. Domaines d'aimantation

Parce que la direction et le sens d'aimantation se modifie chaotiquement d'un domaine à autre, les moments magnétiques de ces domaines se compensent réciproquement et pour $H = 0$ ou quand la substance a été démagnétisée, le moment magnétique total est zéro.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'antiferromagnétisme

L'existence de l'antiferromagnétisme a été prévue théoriquement et puis démontrée par L.Néel. Des corps comme le manganèse, le chrome et beaucoup d'oxydes pour lesquels l'intégrale d'échange est négative sont antiferromagnétiques, parce que les moments magnétiques de spin de deux atomes voisins sont orientés antiparallèlement. Ces substances se caractérisent par le fait que la susceptibilité χ_M présente un maximum à une température, appelée température Néel (Figure 88).

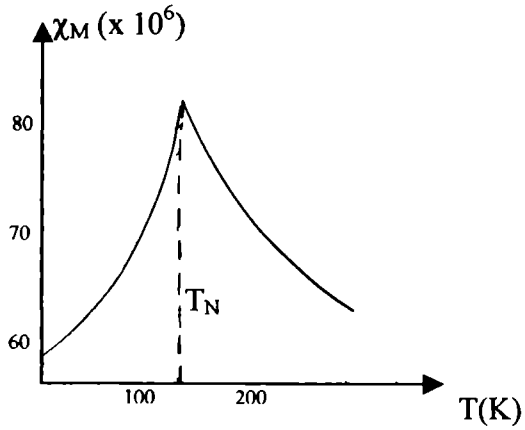


Figure 88. La dépendance de la susceptibilité du MnO de la température, pour un champ magnétique extérieur $H = 4.10^4 A/m$

Ce comportement peut être expliqué par le modèle de deux sous-réseaux. On considère que dans un cristal contenant deux sorts d'atomes, A et B, ceux-ci sont repartis entre les deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. On suppose que les interactions entre les atomes tendent à aligner les spins des atomes A antiparallèlement aux spins des atomes B. À basses températures ces interactions sont fortes et un champ magnétique extérieur produit une aimantation réduite. Elles diminuent avec l'augmentation de la température, la susceptibilité et l'aimantation augmentant elles aussi. Au-dessus de la température de Néel, les spins deviennent libres et la substance antiferromagnétique devient paramagnétique; la susceptibilité commence à diminuer avec la température.

La théorie quantique de l'antiferromagnétisme conduit pour la susceptibilité à l'expression:

$$\chi_M = \frac{C}{T+\theta} \qquad (264)$$

où θ est la température Néel et C est deux fois plus grande que la constante Curie des réseaux A et B pris séparément. Pour souligner la différence entre le comportement des systèmes

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques, on représente dans la figure 89, la valeur inverse de la susceptibilité, $1/\chi_M$, en fonction de la température.

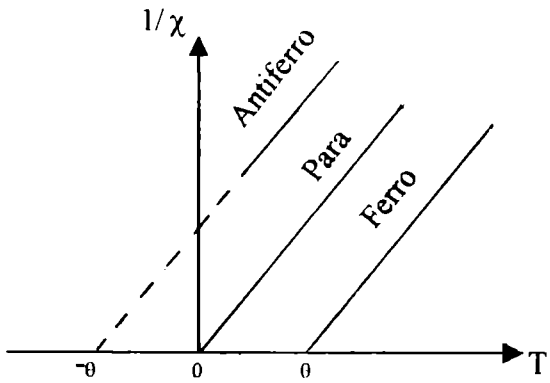


Figure 89. Variation de $1/\chi$ avec la température

Les trois droits correspondent aux cas suivants:

Paramagnétisme $\quad 1/\chi_M = \frac{T}{C}$

Ferromagnétisme $\quad 1/\chi_M = \frac{T-\theta}{C}$

Antiferromagnétisme $\quad 1/\chi_M = \frac{T+\theta}{C}$

Résonance paramagnétique électronique (RPE). L'absorption par résonance magnétique électronique a été découverte par Zavoiski (1944). Cette méthode est devenue de nos jours un important procédé de recherche en chimie.

La rotation de l'électron sur une orbite ou autour de son propre axe (déterminant l'existence du moment magnétique de l'électron) permet de le considérér comme nous avons vu, un aimant élémentaire qui reste actif pour tout électron célibataire d'un atome, d'un ion ou d'une molécule. Usant d'une analogie rudimentaire, on pourra dire que cet aimant cherchera à s'orienter soit dans la direction d'un champ appliqué, soit dans la direction opposée. Il est évidente que les énergies correspondant à ces deux orientations, qui sont égales en l'absence de tout champ appliqué, seront différentes en présence d'un champ magnétique.

Le petit aimant orienté le long du champ (le pôle Nord de l'aimant se touvant face au pôle Sud de la source de champ) possédera une énergie plus faible que lorsqu'il sera orienté en sens contraire. Nous voyons donc que le champ magnétique scinde les niveaux énergétiques et là, où il n'y en avait qu'un, il y en aura plusieurs.

Analysons ce problème plus en détail. Le phénomène, qu'il s'agisse d'un électron ou d'un noyau en rotation, est basé sur le fait que lorsqu'une charge électrique tourne autour d'un axe en faisant apparaître un certain moment magnétique et se trouve soumise à l'action d'un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

champ extérieur H_0 (Figure 90), le moment magnétique de la charge se met à tourner autour de la direction de ce champ (précession Larmor).

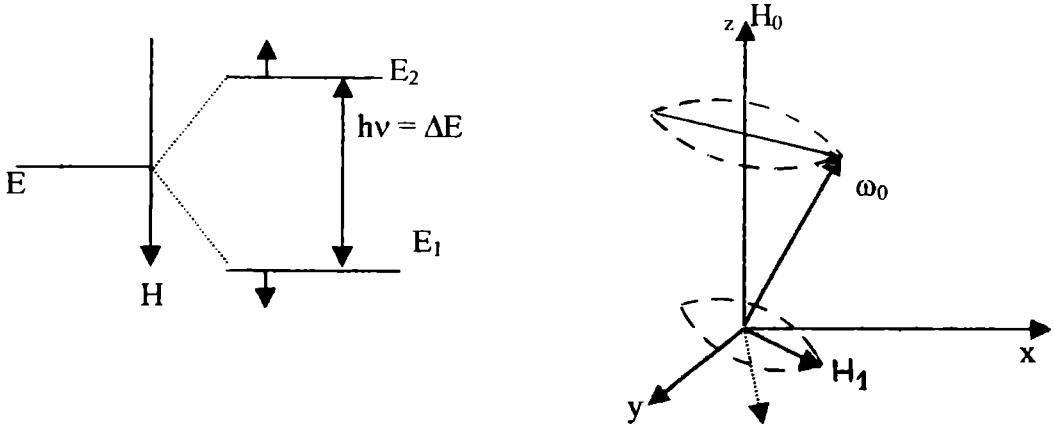


Figure 90. Variation de l'orientation du vecteur moment magnétique en présence du champ H_0 sous l'action d'un faible champ alternatif H_1: à ghauche: schéma du dédoublement du niveau énergétique original E en deux sous-niveaux E_1 et E_2 . La différence correspond à l'absorption d'un quantum hν lors du passage de l'électron du sous-niveau E_1 sur le sous-niveau E_2

Appliquons un second champ magnétique H_1, inférieur à H_0, dont la direction se trouve dans le plan xOy et qui tourne dans le même sens et à la même vitesse angulaire que celle à laquelle s'effectue la précession de notre aimant; le vecteur moment magnétique de ce dernier devra changer de sens puisqu'il devra maintenant effectuer au cours d'une période un tour complet autour du vecteur H_0 et autour du vecteur H_1. Si la vitesse de rotation du champ H_1 est différente de celle de la précession, l'effet décrit ne se produit pas, et la superposition du champ H_1 n'aura d'autre effet que de perturber faiblement le déplacement du vecteur moment magnétique. À égalité des vitesses angulaires, l'orientation du vecteur change brusquement et provoque une absorption d'énergie du fait que les deux orientations du vecteur moment magnétique ne sont pas énergétiquement équivalentes. L'énergie est fournie par le champ H_1, de sorte que pour les fréquences de précession et de rotation du champ H_1 égales, on doit observer une absorption d'énergie par résonance. Quand la particule n'est soumise qu'à l'action du champ H_0 , les moments magnétiques se répartissent sur les deux niveaux énergétiques existants (correspondant aux deux orientations: dans le sens du champ et dans le sens contraire) ; la répartition des particules sur ces deux niveaux obéit à la loi de Boltzmann:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E / kT} \qquad (265)$$

où ΔE est la différence d'énergie entre deux niveaux.

Le niveau supérieur comportera moins de particules que celui inférieur. Lorsqu'on applique le champ H_1, celui-ci provoque le basculement des vecteurs moments magnétiques des particules, c'est-à-dire leur passage d'un niveau à l'autre; or, puisque le niveau supérieur est moins peuplé que l'autre niveau, les transitions énergétiques vers le niveau supérieur seront plus fréquentes que les transitions en sens inverse et l'absorption d'énergie sera supérieure à l'émission.

Du point de vue de la mécanique quantique, les deux niveaux d'énergie représentent deux états réalisables, et les passages de l'un à l'autre sont tels que la fréquence du quantum d'énergie correspondant à une transition est égale au quotient de la différence d'énergie entre les niveaux ΔE par la constante de Planck: $\nu = \Delta E/h$.

La différence d'énergie ΔE est proportionnelle au champ et peut être calculée au moyen de l'équation:

$$\Delta E = g\mu_B . H_0 \qquad (266)$$

H_0 est le champ magnétique principal, μ_B le magnéton de Bohr, g le facteur Landé.

L'équation de base de la théorie de la résonance paramagnétique électronique s'écrit donc:

$$h\nu = g\,\mu_B\,H_0 \qquad (267)$$

Il est facile de voir qu'en faisant varier H, nous arriverons à une valeur de H_0 telle que l'équation sera satisfaite; en pratique on fixe une valeur donnée de ν et on fait varier H jusqu'à l'apparition d'une absorption par résonance du champ magnétique haute fréquence. À ce moment l'équation devient identité et l'énergie du champ est consommée pour faire passer les électrons du niveau énergétique inférieur au niveau supérieur. Toute énergie excédentaire est dispersée sous forme de chaleur dans le milieu ambiant, ce qui entraîne une intensification de l'agitation thérmique des particules entourant les molécules excitées ("réseau"). Après la suppression du champ l'état d'équilibre se rétablit aussitôt. Ce retour à l'état d'équilibre est désigné par le terme de *relaxation spin-réseau.* Lors de l'équipartition des moments des particules dans le champ H, un échange d'énergie se produit entre les particules, *relaxation spin-spin.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En réalité, les spectres de la RPE retracent toute une série de processus différents. Ainsi, si nous avons à faire à un ion dont le spin électronique résultant est supérieur à ½, le niveau énergétique initial sera scindé par l'application d'un champ magnétique en (2S + 1) sous-niveaux. Si l'ion considéré n'éprouvait aucune interaction avec ses voisins, les intervalles entre ces sous-niveaux auraient été équidistants et ne donneraient lieu à l'apparition dans le spectre que d'un seul maximum d'absorption aigu. Cependant les ions de l'entourage exercent une influence sur l'ion considéré et de ce fait les intervalles ΔE entre les niveaux deviennent inégaux et en conséquence à la place d'un seul maximum on en trouvera plusieurs (structure fine). Il apparait aussi une structure hyperfine due à l'interaction du champ magnétique du noyau avec le champ extérieur.

Cette méthode peut résoudre de nombreux problèmes interessants. La sensibilité est telle qu'elle permet de déceler dans le corps étudié des quantités d'électrons célibataires de l'ordre de 10^{12}- 10^{13}. La méthode RPE joue un rôle particulièrement important dans l'étude des radicaux libres.

Résonance magnétique nucléaire (RMN). La résonance magnétique nucléaire a été decouverte indépendemment en 1946 par Purcell, Torrey et Pound d'une part, Bloch, Hansen et Packard, d'autre part.

La résonance magnétique nucléaire s'apparente à la résonance magnétique électronique. Les noyaux sont susceptibles de posseder un spin I et de ce fait, un moment magnétique μ_N.

Soit I la valeur du spin nucléaire, M_I le nombre quantique magnétique susceptible de prendre (2I+1) valeurs; l'énergie d'interactions entre le moment nucléaire et le champ magnétique peut être calculé comme dans le cas des électrons. Elle est égale au produit de l'intensité du champ H par la composante μ_N du moment magnétique nucléaire μ_H, suivant la direction du champ, à savoir:

$$\mu_H = \mu_N \frac{M_I}{I} \tag{268}$$

d'où:

$$E = \mu_N \frac{M_I}{I} H \tag{269}$$

Ici, aussi est valable la règle de sélection qui ne permet que les transitions entre niveaux magnétiques dont le nombre quantique M_I ne diffère que d'une unitè. La condition de résonance est donc:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$h\nu = \frac{\mu_N}{I} H \tag{270}$$

qui peut être mise sous une forme analogue à celle nr. 267:

$$h\nu = g_I H\beta_N \tag{271}$$

où β_N est le *magnéton nucléaire* et g_I *le facteur nucléaire g* relatif au noyau considéré.

De ceux deux relations on déduit:

$$\mu_N = g_I I\beta_N \tag{272}$$

Le magnéton nucléaire sert d'unité de mesure pour les moments magnétiques nucléaires, tout comme le magnéton de Bohr, pour les moments paramagnétiques électroniques:

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi M} \tag{273}$$

où M est la masse du proton.

Les fréquences de résonance paramagnétiques nucléaire sont beaucoup plus faibles que pour la résonance électronique et sont situées dans la région des ondes courtes. Cette résonance constitue la méthode la plus précise de détermination des moments magnétiques nucléaires. Le phénomène de résonance nucléaire ne peut se manifester que si les noyaux possèdent un moment magnétique, ce qui exige que leur spin I ne soit pas nul. Les atomes dont le spin nucléaire est nul sont ceux dont le nombre atomique et le nombre de masse sont pairs. C'est ainsi que ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S, ^{40}Ca n'ont pas de moment de spin nucléaire.

Un certain nombre de noyaux d'importance toute particulière en chimie organique ont un spin nucléaire I égal à 1/2, comme: ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P. L'hydrogène constitue l'atome qui se prête particulièrement aux études de résonance paramagnétique nucléaire. C'est là un fait très important, car les propriétés protoniques échappent à de nombreuses autres méthodes d'étude de structure, comme la diffraction des rayons X. Cette méthode est largement utilisée, de nos jours, en médicine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3. PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MOLÉCULES

Les méthodes spectrales sont d'intérêt fondamental pour la connaissance des structures moléculaires tout comme pour la détemination de la structure des atomes.

On a déjà vu que les spectres atomiques sont des spectres de raies; les variations d'énergie dans les atomes se rattachent uniquement à des déplacements d'électrons.

Dans le cas des molécules, les raies dans un spectre sont souvent suffisamment rapprochées pour que, à l'observation, elles paraissent confondues et forment des bandes plus ou moins larges. L'origine d'une raie appartenant à une bande est ici encore expliquée par la transition entre deux niveaux d'énergie. L'aspect de bande de ces spectres est due au fait que les variations d'énergie ne se relient pas seulement à des déplacements d'électrons, mais aussi à des mouvements des atomes constituants la molécule, mouvements de vibration et de rotation. Mais, aussi que les atomes qui présentent des spectres continus dans le cas d'ionisation, les molécules peuvent avoir des spectres discontinus ou continus. Il s'agit de phénomène d'ionisation ou de dissociation.

Les liquides, en échange, donnent le plus souvent, des spectres d'absorption continus présentant des maximums et des minimums d'absorption en fonction de la longueur d'onde, leur position étant dépendante de la nature du composé (des fonctions qu'il renferme).

Tenant compte de mouvements d'une molécule, son état énergétique est défini par trois termes:

-L'énergie de translation, qui n'est pas quantifiée. En effet, la molécule, comme tout objet en mouvement, est susceptible de se déplacer selon une trajectoire qui peut être décomposée selon les trois dimensions de l'espace. Ce fait conduit à envisager qu'elle est libre de se déplacer dans ces trois directions, c'est-à-dire qu'elle possède trois degrés de liberté pour ce mouvement de translation.

-L'énergie électronique qui dépend de la répartition des électrons et dont les variations sont liées au déplacement des électrons d'une orbitale moléculaire à une autre;

-L'énergie de vibration due à ce que les atomes peuvent vibrer les uns par rapport aux autres suivant les différentes directions;

-L'énergie de rotation due à la rotation de la molécule autour de son centre de masse.

Toute variation d'énergie de la molécule peut donc être considérée comme la somme de ces termes:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{trans} \qquad (274)$$

Les variations de l'énergie électronique sont toujours grandes en regard des variations de l'énergie de vibration et de rotation; en effet, la différence entre deux niveaux électroniques est de l'ordre de quelques électrons-volts. Les variations de l'énergie de vibration sont à leur tour grandes en regard des variations de l'énergie de rotation; l'écart entre les niveaux vibrationnels est de l'ordre à 0,1 eV, tandis que celui entre les niveaux rotationnels est de 0,001 eV. On peut y déduire ainsi l'aspect général des spectres moléculaires.

Les rotations des molécules nécessitent l'énergie la plus faible, les spectres de rotation étant situés dans l'infrarouge lointain. Ils peuvent s'étendre jusque dans le domaine des microondes correspondant à des longueurs d'onde de l'ordre de 1 mm à 10 cm. Seul le spectre de rotation puisse être obtenu pur.

Si la molécule reste dans son état électronique normal, les photons correspondant aux variations de l'énergie de vibration ont des énergies beaucoup plus grandes et il devrait exister dans le proche infrarouge un spectre de vibration pur; mais à la variation de l'état vibratoire se joint toujours une variation de l'état de rotation. On observe donc un spectre de rotation-vibration dans lequel, au lieu d'une raie caractéristique de la variation de l'état de vibration, on observe une série de raies, du fait de la superposition d'une variation de l'état de rotation, ces raies se groupant ainsi en bandes. Ces spectres sont situés en infrarouge proche dans un domaine de longueurs d'onde le plus souvent compris entre 1 et 10 μ.

Les spectres électroniques situés dans le visible et dans l'ultraviolet sont toujours accompagnés de spectres de rotation et de vibration.

Au total, au changement d'état électronique correspond un système de bandes dans lequel chaque bande est liée à une variation simultanée d'état de vibration et chaque raie à une variation d'état de rotation.

Les spectres moléculaires peuvent s'étendre jusque dans le domaine des rayons X, tout comme les spectres atomiques. Cependant l'absorption des rayons X paraît être surtout une propriété atomique, ce qui prouve que les électrons des couches internes des atomes ne sont guère touchés par les liaisons entre atomes. Les domaines des ondes électromagnétiques intéressant les spectres moléculaires sont présentés dans le schéma ci-dessous:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

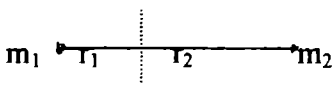
γ	X	UV	Visible	IR proche	IR moyen	IR lointain	Microondes
10^{-5}	200	400	800	2500	25000	200000	λ(nm)

On va discuter les cas les plus simples, à savoir ceux des molécules diatomiques.

Pour un traitement théorique des molécules, on peut supposer, en première approximation, les mouvements électroniques indépendants de mouvements nucléaires, aussi les mouvements de rotation et de vibration indépendants les uns des autres. Tout cela revient à résoudre indépendamment, des équations de Schrödinger relatives aux mouvements de rotation, aux mouvements de vibration et aux mouvements électroniques.

Spectres de rotation pure

Soit une molécule diatomique libre ayant m_1 et m_2 les masses des atomes et r la distance séparant les centres de gravité des noyaux. Supposons que la molécule tourne autour d'un axe perpendiculaire sur l'axe qui lie les deux atomes et qui passe par le centre de gravité du système.



L'énergie cinétique de rotation d'une telle molécule est:

$$E_{rot} = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} = \frac{1}{2}(m_1\omega^2 r_1^2 + m_2\omega^2 r_2^2) = \frac{\omega^2}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) = \frac{\omega^2 I}{2} \qquad (275)$$

où $\omega = \frac{v}{r}$ (vitesse angulaire) et $I = \sum m_i r_i^2$ (moment d'inertie de la molécule).

En utilisant la masse réduite du système μ ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$), le moment d'inertie devient: $I = \mu r^2$. (276)

Comme: $$I\omega = \frac{\mu r^2 v}{r} = p_r \qquad (277)$$

où p_r est le moment angulaire cinétique de rotation, l'énergie devient:

$$E_r = \frac{I^2\omega^2}{2I} = \frac{p_r^2}{2I} \qquad (278)$$

Le moment angulaire total étant quantifié:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$p_r = [J(J+1)]^{1/2} \frac{h}{2\pi} \tag{279}$$

où J est le nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, ...

Sa composante suivant la direction d'un champ magnétique externe est $m\frac{h}{2\pi}$, le nombre quantique magnétique m pouvant prendre les 2J + 1 valeurs: -J, -J+1, -J+2, ..0,..., J-1, J.

On retrouve comme dans le cas des spectres atomiques, des règles de sélection: on ne peut pas passer d'un état de rotation à un autre état de rotation que pour une variation d'une unité du nombre quantique J, en plus ou en moins.

On a donc: $\Delta E_{rot} = \frac{p_r}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ (280)

Les fréquences du spectre de rotation pure sont donc données par la relation:

$$\nu_r = \frac{E_r}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I}[(J+1)(J+2) - (J+1)J] = \frac{h}{8\pi^2 I}.2(J+1) = \frac{h}{4\pi^2 I}(J+1) \tag{281}$$

où si l'on considère les nombres d'onde ν:

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 Ic}(J+1) \tag{282}$$

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 Ic} \tag{283}$$

Si on défini $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ comme la constante de rotation, les relations 282 et 283 deviennent:

$$\nu = 2B(J+1) \;\; ; \;\; \Delta\nu = 2B \tag{284}$$

Cela signifie donc que le spectre de rotation d'une molécule est formé d'une série de raies équidistantes, la distance étant 2B (Figure 91).

Cependant, pas toutes les molécules diatomiques donnent des spectres de rotation pure. En effet, d'après la téorie électromagnétique classique de la lumière il n'y a lieu de prévoir une émission ou une absorption de rayonnement par rotation d'une molécule que lorsque les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas; seules les molécules qui possèdent un moment électrique occasionnent par leur rotation, des variations du champ électrique dans leur voisinage et sont par suite capables d'interactions avec les ondes

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

électromagnétiques lumineuses. Donc, les molécules homonucléaires ne donnent pas de spectres de rotation pure.

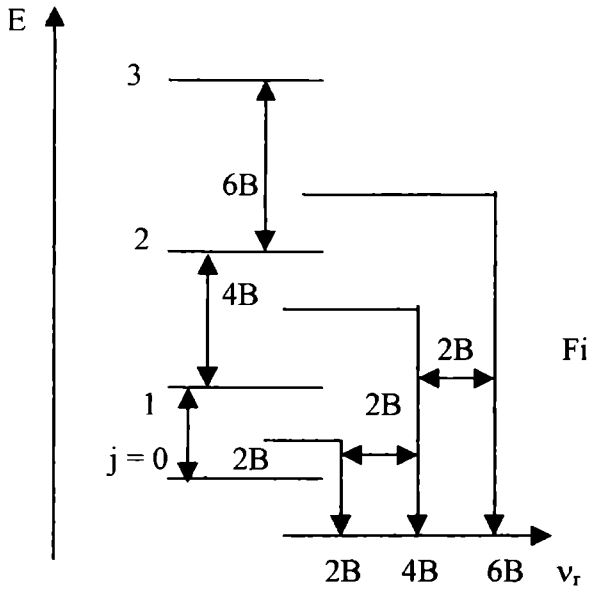


Figure 91. Les raies dans un spectre de rotation

La connaissance de ces spectres de rotation permet le calcul du moment d'inertie de la molécule, les dimensions de la molécule (la distance r des noyaux) et aussi le moment dipolaire de la molécule, la masse réduite du système étant connue.

Pour un ensemble de molécules, l'énergie de rotation varie d'une molécule à autre, à cause de l'agitation thérmique. Il y a une énergie moyenne, E_0, qui correspond au nombre j_0, qui sera possédée par la plupart des molécules.

$$E_0 = kT;\quad E_0 = \frac{j_o^2 h^2}{8\pi^2 I} = kT;\quad j_0^2 = \frac{8\pi^2}{h^2} IkT;\quad j_0 = \frac{2\pi\sqrt{2}}{h}\sqrt{kIT} = \mathrm{ct}\sqrt{IT}$$

Le maximum d'absorption varie avec la température et, en mesurant sa fréquence à différentes températures, on peut déterminer I.

Si l'on veut déterminer les dimensions d'une molécule on procède comme suit:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2;\quad \frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_1 + r_2}{m_1 + m_2} = \frac{r}{m_1 + m_2};\quad r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2};\quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2};$$

$$I = \sum mr^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2;\quad I = \frac{m_1 m_2^2 r^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2 r^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}(m_2 r^2 + m_1 r^2)$$

$I = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$ où μ est la masse réduite du système, I étant connu.

On prend un autre exemple: Considérons le spectre de rotation de HCl pour lequel on trouve un espacement des raies correspondant à $\Delta\nu = 20{,}68\ \mathrm{cm}^{-1}$, soit $B = 10{,}34\ \mathrm{cm}^{-1}$ .En utilisant les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

relations 283 et 284 on déduit I. Comme $I = \mu r^2 = 2{,}71.10^{-40}$ g.cm^2, prenant la masse réduite $\mu = 1{,}63.10^{-24}$g, la distance internucléaire $r = 1{,}29.10^{-10}$ m.

Spectres de vibration-rotation.

Dans le cas des molécules diatomiques, il n'y a à considérer que les vibrations des deux atomes suivant la ligne qui joint leurs centres de gravité.

On peut admettre, en première approximation, que l'un des atomes reste fixe et que l'autre oscille autour de sa position d'équilibre.

Dans le cas le plus simple, lorsque les amplitudes sont faibles, la force du rappel F est proportionelle à la grandeur du déplacement par rapport à la position d'équilibre, soit:

$$F = -f(r - r_0) = -f.x = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad (285)$$

r étant la distance qui sépare les centres de gravité des deux atomes, r_0 la distance qui les sépare quand la molécule est à l'état d'équilibre et $x = r\text{-}r_0$; le facteur de proportionnalité f est appelé *constante de force.* La vibration est dite alors harmonique.

L'équation 285 admet des solutions du type:

$$x = A \sin 2\pi \nu t \qquad (286)$$

En dérivant deux fois par rapport au temps, on obtient:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = A2\pi\nu\cos 2\pi\nu t\,; \quad \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -4A\pi^2\nu^2 \sin 2\pi\nu t = -4\pi^2\nu^2 x$$

En les remplaçant dans l'expression du F, on obtient : $F = -f.x = -4\pi^2\nu^2 mx$ (287)

$$\text{d'où: } \nu^2 = \frac{f}{4\pi^2 m}\,; \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (288)$$

μ étant la masse réduite précédemment définie.

L'énergie potentielle V a pour valeur:

$$V = \frac{1}{2} f.x^2 = 2\pi^2\mu\nu_{vibr}^2(r - r_0)^2 \qquad (289)$$

L'équation de Schrödinger dans le cas de l'oscillateur harmonique est:

$$\frac{\partial^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - \frac{1}{2} fx^2)\Psi = O \qquad (290)$$

x étant l'amplitude de l'élongation, soit ici $(r\text{-}r_0)$.

Les solutions Ψ_ν de cette équation sont univoques, finies et continues seulement pour des valeurs propres de l'énergie totale définie par la relation:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_{vibr} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}(v + \frac{1}{2}) \qquad (291)$$

où v est le nombre quantique de vibration, pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2, ...

Ici, encore, on ne peut pas passer d'un état de vibration à un autre état de vibration que pour une variation du nombre v d'unité en plus ou en moins, de sorte que la variation d'énergie de vibration ΔE_{vibr} entre deux états consécutifs soit:

$$\Delta E_{vibr} = h\nu_{vibr} \qquad (292)$$

Les différents niveaux de vibration sont donc équidistants. Il importe de noter que, dans l'état de vibration le plus bas, l'énergie n'est pas nulle, mais égale à $\frac{h\nu_{0_{vibr}}}{2}$, contrairement à ce qui a lieu pour l'énergie de rotation. On voit donc que, même à 0 K, lorsque le mouvement thermique des molécules cessent, il reste encore le mouvement de vibration qui se produit avec une fréquence appelée *la vibration du point zéro*. L'énergie qui correspond à une vibration entre le point zéro et celle ayant v = 1, ($E_v = \frac{3}{2}h\nu$) s'appelle *l'énergie de la vibration fondamentale* et la fréquence correspondante, *fréquence fondamentale.*

Les fréquences des radiations correspondant au spectre de vibration pure sont ainsi données par la relation:

$$\nu_v = \frac{\Delta E_{vibr}}{h} = \left[(v + 1 + \frac{1}{2})h\nu_0 - (v + \frac{1}{2})h\nu_0\right] / h = \frac{h\nu_0}{h} = \nu_o \qquad (293)$$

Le spectre de vibration pure devrait ainsi être constitué par une raie dont la fréquence serait précisément égale à la fréquence de vibration même de la molécule.

Cependant, comme pour la rotation, les vibrations ne peuvent d'après la théorie électromagnétique classique de la lumière émettre d'ondes électromagnétiques, que si la molécule possède un moment électrique permanent dont la valeur doit varier avec le mouvement vibratoire en même temps que l'écartement des noyaux.

Des molécules formées de deux atomes identiques ne peuvent donc donner de spectre de vibration, pas plus que de spectre de rotation.

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, l'énergie potentielle qui est proportionelle au carré de la distance, augmenterait indéfiniment avec la distance entre les atomes, ce qui ne correspond pas à la réalité (Figure 92 a).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En effet, lorsque les atomes sont trop éloignés l'un de l'autre, la force de rappel devient nulle et la molécule est alors dissociée. La molécule doit donc, en fait, être considérée comme un oscillateur anharmonique. La courbe qui donne la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance, au lieu d'être une parabole pour une variation harmonique a la forme représentée sur la figure 92 b.

Ce fut Morse (1929) qui a proposé une expression mathématique pour l'énergie potentielle:

$$V = D\{1 - \exp[-\beta(r - r_0)]\}^2 \tag{294}$$

où D est l'énergie de dissociation de la molécule et β a, comme valeur:

$$\beta = 2\pi\nu_{vibr}\sqrt{\frac{\mu}{2D}} \tag{295}$$

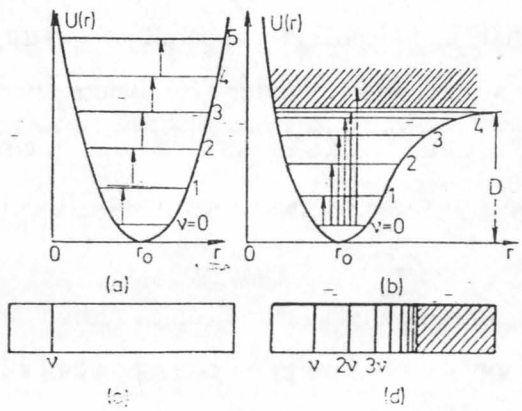


Figure 92. Énergie potentielle et niveaux de vibration pour l'oscillateur harmonique(a) et pour l'oscillateur anharmonique (b). Le spectre de l'oscillateur harmonique (c) et de l'oscillateur anharmonique (d).

Cette expression de V s'est trouvée en accord avec les faits; elle se ramène bien à la valeur:

$$V = 2\pi^2\nu^2\mu(r - r_0)^2 \tag{296}$$

lorsque l'élongation ($r-r_0$) est relativement faible.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'équation de Schrödinger peut être résolue de façon rigoureuse en y portant l'expression de l'énergie potentielle.

On trouve pour l'énergie de vibration:

$$E_{vibr} = (v+1/2)h\nu_v - (v+1/2)^2 \frac{h^2\nu_v^2}{4D} \qquad (297)$$

La différence d'énergie vibratoire entre deux niveaux consécutifs est donc de la forme:

$$\Delta E_{vibr} = h\nu_v - 2(v+1)\frac{h^2\nu_v^2}{4D} \qquad (298)$$

Ainsi, les niveaux énergétiques ne sont plus équidistants, mais se rapprochent de plus en plus au fur et à mesure que v va croissant. Il est évident que v ne peut croître au delà de la valeur v_{lim} qui annulerait ΔE_{vibr}, soit:

$$2(v_{lim}+1)\frac{h\nu}{4D} = 1 \text{ , ou } v_{lim} = \frac{4D}{2h\nu_{vibr}} - 1 = \frac{2D}{h\nu_{vibr}} - 1 \qquad (299)$$

Il y a alors dissociation de la molécule et il apparaît un spectre continu.

On retouve la même règle de sélection pour l'oscillateur anharmonique que pour celui harmonique, à savoir $\Delta v = \pm 1$. Cette règle n'est valable qu'en première approximation et ne correspond en réalité qu'à la transition la plus importante. Il peut, en effet, y avoir des transitions correspondant à $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, etc.

Quand on opère en absorption, toutes les molécules se trouvant dans l'état de vibration le plus bas, on observe des fréquences d'absorption correspondant au passage du niveau v = 0 aux niveaux ayant v = 1, 2, 3, ..., la fréquence fondamentale correspondant au passage v =0 à v=1. Les différences de fréquence vont décroissant du fait que la vibration est anharmonique.

Il faut tenir compte de ce qu'au spectre de vibration se superpose nécessairement un spectre de rotation. La combinaison des états de vibration et de rotation entraîne l'existence, à l'intérieur de chaque bande, de deux séries de raies.

Les caractères généraux des spectres des molécules polyatomiques sont les mêmes que pour les molécules diatomiques, mais tout se complique.

En ce qui concerne les rotations, il faut considérer, de la façon la plus générale, trois moments d'inertie par rapport à trois axes de coordonnées orientées suivant trois directions perpendiculaires les unes aux autres, pour lesquelles les moments d'inertie ont des valeurs soit maximales, soit minimales; c'est ce qu'on appelle les axes principaux et les moments d'inertie principaux (les axes de symétrie d'une molécules sont toujours axes principaux).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le cas des molécules linéaires, deux de moments principaux d'inertie peuvent être considérés comme nuls; dans le cas des molécules symétriques, deux de moments d'inertie sont égaux, mais aucun n'est nul; dans le cas des molécules sphériques, les trois moments d'inertie sont égaux; enfin, dans le cas général des molécules asymétriques, les moments d'inertie sont différents.

Quant aux spectres de vibration-rotation, ils sont très complexes, parce que, outre les moments d'inertie il y a à considérer plusieures vibrations. Si la molécule renferme n atomes, le nombre de vibrations est égal à (3n – 6), se ramenant à (3n – 5) pour les molécules linéaires. Malgré leur complexité, les spectres de rotation-vibration peuvent encore être entièrement interprétés dans le cas des molécules triatomiques et dans d'autres cas relativement simples.

On s'est efforcé de faire correspondre à chaque fréquence fondamentale un type de vibration déterminé. Tandis que, dans les molécules diatomiques, les vibrations s'effectuent dans la direction de la liaison, dans les molécules polyatomiques il y en a dans d'autres directions. On peut, en première approximation, séparer les vibrations en deux types:

- les vibrations de valence (ν) qui tendent à allonger les liaisons et
- les vibrations de déformation qui tendent à les déformer; on peut distinguer alors des vibrations de déformation en plan et des vibrations de déformation en dehors du plan.

Par exemple, il y a (n-1) vibrations de valence et (2n-5) vibrations de déformation pour (3n-6) vibrations totales ou, (n-1) vibrations de valence et (2n-4) vibrations de déformation pour (3n-5) vibrations totales.

On peut donc imaginer, pour une molécule triatomique symétrique AB_2 , trois types de vibrations, comme dans la figure 93:

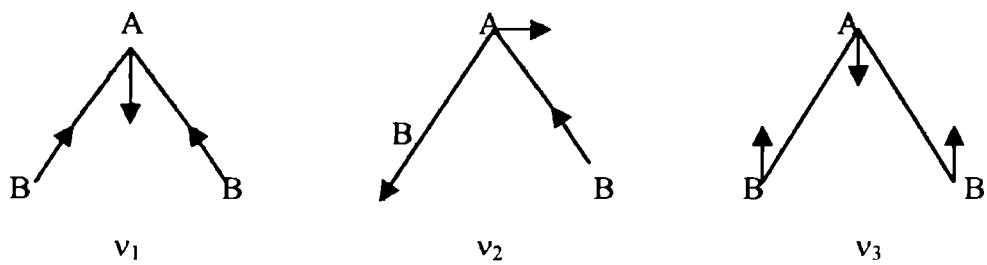


Figure 93. Types de vibrations pour une molécule AB_2 nonlinéaire

Dans ces trois types de vibrations, la dissymétrie électronique de la molécule est conservée et toutes ces fréquences sont actives en IR.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le cas d'une molécule linéaire, AB_2 , les vibrations sont celles données dans la figure 94.

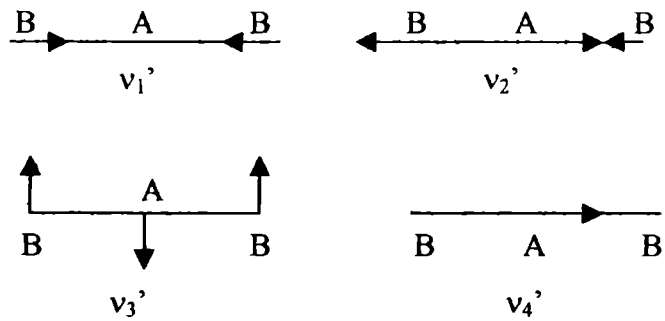


Figure 94. Types de vibrations pour une molécule AB_2 linéaire

De tous ces quatre types de vibrations seules ν_2', ν_3' et ν_4' sont actives en IR, tandis que ν_1' est inactive.

De façon générale, il a été donc possible d'attribuer à des types de liaison déterminés, des fréquences de vibration caractéristiques. Dans le tableau 17 sont présentées les valeurs moyennes des fréquences de vibration d'élongation de différents types de liaison.

Ces fréquences ne subissent que de légères variations en fonction de la nature des autres substituants de la molécule.

Des fréquences de vibration on peut directement déduire les valeurs des constantes de force f, définies antérieurement par la relation 288.

Dans le tableau 18 sont portées quelques valeurs pour f. Ces valeurs de constantes de force varient en même sens que l'énergie de la liaison d'une molécule. De grandes valeurs pour f signifient de fortes liaisons, donc de grandes énergies et, inversement.

Comme les vibrations des atomes dans une molécule ne sont pas harmoniques, les niveaux de vibration sont de plus en plus rapprochés les uns des autres au fur et à mesure que le nombre quantique de vibration va croissant jusqu'à la limite de stabilité de la molécule, lorsque la molécule dissocie. Dans le spectre de rotation-vibration cela correspond à une région continue, qui s'étend vers les petites longueurs d'onde.

Les photons de fréquence supérieure à la fréquence limite ν_{lim} provoquent la dissociation de la molécule; l'excès d'énergie ($h\nu - h\nu_{lim}$) est emporté par les atomes (ou radicaux) issus de la dissociation sous forme d'énergie cinétique, qui varie continuellement. En

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

connaissant donc, la valeur de la fréquence limite de l'énergie atomique et de l'énergie moléculaire, on peut déduire l'énergie de dissociation.

Tableau 17. Fréquences caractéristiques de divers types de liaison

Type de liaison	Fréquence (cm^{-1})	Type de liaison	Fréquence (cm^{-1})
= C – H	3300	C – F	1100
= C – H	3020	C – Cl	650
- C – H	2960	C – Br	560
C = C	2050	C = N	2100
C = C	1650	C = N	1650
C - C	900	C = O	1700
N – H	3350	C – O	1030
O – H	3680		

Tableau 18. Constantes de forces (f) pour certains types de liaison

Type de liaison	Constante de force ($N.m^{-1}$)	Type de liaison	Constante de force ($N.m^{-1}$)
H – H	573	C – C	450
O – H	842	C = C	1090
F – H	966	C = C	1720
Cl-H	512	C = O	1900
Br- H	412	C = N	1860
I – H	314		

Spectres Raman

À côté de spectres de bandes, il existe une autre classe de spectres moléculaires, les spectres découverts par Raman en 1928 et qui portent son nom.

Ils présentent l'avantage de pouvoir être obtenus facilement dans le visible et l'ultraviolet, même sur des substances liquides et solides. Ils sont susceptibles de fournir les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mêmes renseignements que les spectres de rotation pure et les spectres de rotation-vibration situés dans l'infrarouge plus au moins lointain et qui n'existent pas toujours.

Lorsqu'on éclaire un corps au moyen d'une radiation de fréquence ν_0, on retrouve dans la lumière diffusée, en plus de la radiation incidente, d'autres radiations de fréquences plus grandes ou plus petites, telles que les différences de fréquence avec celle de la radiation excitatrice ne dépendent nullement de ν_0, mais seulement de la nature du corps. Ces fréquences qui apparaissent de plus, ne sont autres que les fréquences propres de la molécule, fréquences de vibration ou de rotation, les dernières étant plus faibles.

Le mécanisme est le suivant: un photon, quand il est diffusé par la molécule, n'en modifie pas ordinairement l'énergie et par conséquent, la fréquence ne change pas. Mais il peut arriver que le photon augmente ou diminue l'énergie interne de vibration ou de rotation de la molécule, donc sa propre énergie varie aussi; il y a changement de fréquence.

Si E_0 est l'énergie initiale de la molécule, $h\nu_0$ celle du photon incident, E_1, l'énergie de la molécule après collision avec le photon, $h\nu_1$ celle du photon diffusé, la loi de la conservation de l'énergie exige:

$$E_0 + h\,\nu_0 = E_1 + h\nu_1 \qquad (300)$$

La variation de la fréquence est par suite:

$$\nu_r = |\nu_1 - \nu_0| = \frac{|E_0 - E_1|}{h} \qquad (301)$$

Il peut y avoir trois cas:

1. $E = E_0$, donc $\nu_1 = \nu_0$; la molécule conserve son énergie initiale, et la radiation, sa fréquence. C'est le phénomène de diffusion proprement dit (Figure 95 a);
2. $E_1 > E_0$, donc $\nu_1 < \nu_0$; la molécule se retrouve à un niveau énergétique plus élevé et la radiation diffusée est de fréquence moindre. On obtient ainsi les raies Raman négatives (Figure 95 b);
3. $E_1 < E_0$, donc $\nu_1 > \nu_0$; la fréquence de la radiation diffusée est plus grande; on obtient les raies Raman positives (Figure 95c).

Tenant compte qu'il y a changements dans les états de vibration ou de rotation, on déduit:

$$\nu_r = \frac{|\Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot}|}{h} \qquad (302)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le spectre Raman est donc constitué de deux séries de raies disposées symétriquement d'une part et de l'autre de la raie centrale. Les raies négatives peuvent être nombreuses et sont produites par la plupart de molécules, tandis que les raies positives ne peuvent être fournies que par les molécules excitées.

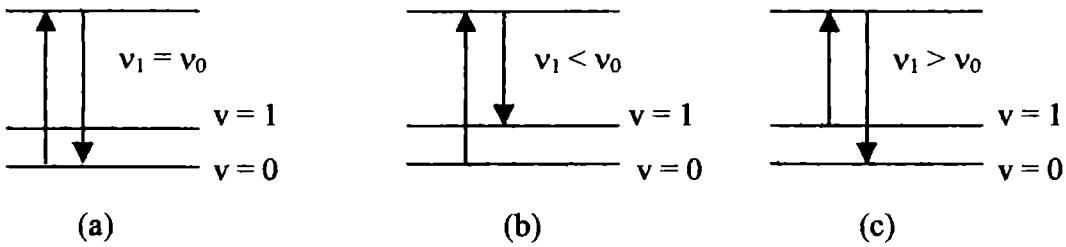


Figure 95. Transitions possibles dans le spectre Raman

Les spectres Raman permettent donc d'atteindre directement les fréquences propres de vibration des molécules; le spectre de vibration est pour ainsi dire transporté dans le visible où est plus facile à exciter et à observer.

On peut aussi utiliser des radiations excitatrices appartenant au domaine de l'ultraviolet. C'est ainsi, par exemple, pour HCl gazeux, en utilisant pour radiation excitatrice la raie de longueur d'onde 2536 Å du mercure, on observe une raie Raman correspondant à la longueur d'onde 2737 Å correspondant à une variation de fréquence $\Delta\nu = \nu_r = 2886\ cm^{-1}$, alors que la fréquence trouvée par l'étude du spectre de vibration-rotation est 2885 cm^{-1}. Les fréquences obtenues sont indépendantes de l'état physique du corps.

Tandis que, pour les états de vibration des molécules diatomiques on retrouve la même règle de sélection $\Delta v = \pm 1$, pour l'effet Raman et pour le spectre IR il ne va différement pour les états de rotation pour lesquels $\Delta J = 0$ ou ± 2.

Dans le cas du spectre de rotation pure, $\Delta J = 0$, ne donnerait lieu à aucun déplacement de raies et l'on a alors à considérer que des variations du nombre quantique J de deux unités; la différence de fréquence entre deux raies consécutives de rotation est donc deux fois plus grande que pour le spectre IR.

D'autre part, les vibrations qui se manifestent en effet Raman peuvent ne pas être les mêmes que celles qui se manifestent dans le spectre IR.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En effet, tandis que, pour le spectre IR une vibration n'est active que si elle est liée à une variation du moment dipolaire, seules les vibrations qui sont liées à une variation de polarisabilité sont actives Raman.

On peut dire que les spectres IR et les spectres Raman se complètent mutuellement.

Spectres électroniques

Les spectres électroniques sont d'aspect et d'interprétation encore plus complexes.

Du point de vue quantitatif, l'énergie électronique provenant du changement d'orbitale d'un électron correspond à une mise en jeu d'énergie de l'ordre d'une centaine de kcal/mol; l'énergie mise en jeu par les phénomènes de vibration est environ cent fois moins élevée.

Une molécule ne recevant pas d'énergie se trouve au niveau fondamental. Lors de l'irradiation, l'énergie moléculaire augmente et selon la quantité d'énergie fournie, un niveau de rotation, un niveau de vibration, correspondant au niveau électronique fondamental, ou le premier niveau électronique excité ou un des niveaux de rotation ou de vibration de celui-ci est approvisionné. Pour le premier niveau excité la transition se réalise en un temps très court de l'ordre de 10^{-15} sec. Cet état excité est instable et l'énergie moléculaire diminue faiblement pour retomber au premier niveau électronique excité. Ceci correspond à une faible dissipation d'énergie (sous forme de chaleur) due aux déformations de la molécule ou aux chocs avec les molécules du solvant. La molécule est dans un état instable et son énergie va ensuite retomber au niveau fondamental. Il s'en suit une restitution de l'énergie aquise selon plusieurs possibilités:

1.Par chocs avec les molécules du solvant ou des impuretés en solution. Classiquement, pour des solutions suffisamment diluées, on estime que le nombre de collisions est de l'ordre de 10^4 en 10^{-8} sec.

2. Par *fluorescence.* En raison d'une structure plus rigide de la molécule (cyclisation) l'énergie absorbée ne peut plus être entièrement éliminée par les chocs pendant le temps imparti. La molécule doit alors rejeter l'énergie restante sous forme d'un photon. Cette émission lumineuse immédiate correspond au phénomène de fluorescence. La désactivation doit se réaliser en un temps au plus égal à 10^{-8} sec. Du point de vue pratique, la fluorescence se distingue de la phosphorescence en ce que la luminiscence disparaît presque immédiatement après cessation de l'irradiation. Si les molécules excitées reviennent à leur état normal initial, on devrait, en principe, retrouver la radiation excitatrice. On dit alors qu'il

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

y a *résonance* (c'est le cas des gaz monoatomiques sous basse pression, de la vapeur de sodium etc). Mais il n'en est déjà plus de même dans le cas des gaz diatomiques pour lesquels la réémission ne se limite pas à la fréquence de la radiation absorbée; il faut tenir compte non seulement des états électroniques, mais aussi des états de rotation et de vibration; de ce fait, le spectre de résonance comprend en plus de la radiation excitatrice, des radiations de plus grande longueur d'onde correspondant au retour à des niveaux de vibration de l'état électronique plus élevé que le niveau de départ.

Les spectres de fluorescence des liquides ou des solutions ont un aspect continu. Avant que l'émission se produise, les molécules excitées perdent leur surplus d'énergie de vibration, de telle sorte que la plupart se retrouvent dans le niveau de vibration le plus bas de l'état électroniquement excité, l'énergie ainsi perdue en se retrouvant sous forme de chaleur.

L'émission fluorescente se produit par suite à la transition du niveau vibrationnel nul de l'état excité singulet (S_1) aux niveaux de vibration de l'état fondamental singulet (S_0) (Figure 96). Il y a ici encore émission de radiations de longueurs d'onde plus grandes que celle de la radiation excitatrice (radiations Stokes). On peut trouver aussi dans le spectre de fluorescence des radiations de plus grande fréquence que celle de la radiation absorbée; celles-ci sont des radiations anti-Stokes.

3.Par émission de la lumière selon le phénomène de *phosphorescence*. Dans le cas de la fluorescence il y a une transition entre deux états de même multiplicité, tandis que dans le cas de la phosphorescence, le retour au niveau fondamental se fait par l'intermédiaire d'un état triplet dont l'énergie est inférieure à celle de l'état excité (Figure 96).

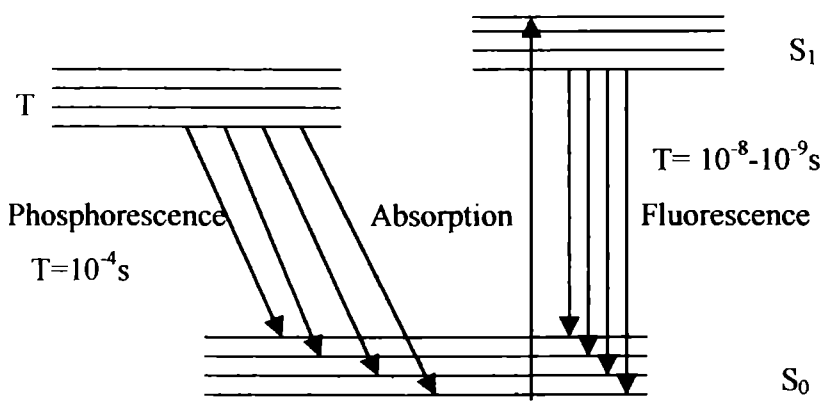


Figure 96. Transitions possibles entre niveaux énergétiques pour fluorescence et phosphorescence

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette transition entre deux états de multiplicité différente (singulet-triplet) est interdite. Ce phénomène est donc discret et se déroule en un temps relativement long (de quelques secondes à plusieurs minutes). D'autre part, le niveau énergétique de l'état triplet excité étant inférieur à celui de l'état singulet excité la différence d'énergie entre l'état triplet excité et l'état fondamental est plus faible qu'entre l'état singulet excité et l'état fondamental. Il en résulte que la longueur d'onde de la lumière réémise par phosphorescence est plus grande que celle qui aurait été réémise par fluorescence.

J.Franck et E.U.Condon ont établi que le saut des électrons d'un niveau énergétique à un autre se produit dans une molécule avec une telle rapidité que les noyaux relativement lourds n'arrivent pas à suivre les transitions électroniques, de sorte que celles-ci ne s'accompagnent d'aucun changement de la position des noyaux (Principe de Franck-Condon).

Les énergies mises en jeu lors de l'absorption d'une radiation lumineuse varient en fonction de la longueur d'onde et généralement on distingue:

1.L'ultraviolet lointain pour les longueurs d'onde comprises entre 100 et 200 nm. Dans cette région, l'oxygène et l'anhydride carbonique de l'air absorbent les radiations; il en est de même pour le verre et le quartz.

2.L'ultraviolet proche pour les longueurs d'onde comprises entre 200 et 350 nm (énergies : 140 à 80 kcal/mol). À ces longueurs d'onde le verre absorbe, mais l'air et le quartz sont transparents.

3.Le visible pour les longueurs d'onde comprises entre 350 et 800 nm (énergies: 80 à 35 kcal/mol). À ces longueurs d'onde le verre n'absorbe plus et cette zone correspond sensiblement aux radiations détectées par l'oeil humain.

Pour procéder à une étude expérimentale des spectres d'absorption électroniques, il est commode d'utiliser des liquides ou des solutions des corps étudiés dans des liquides faiblement polaires. Dans ces conditions le spectre électronique ne comporte ni raies, ni bandes dues à des transitions vibratoires et rotatoires et ceci facilite leur déchiffrement.

Si une radiation lumineuse, d'intensité I parcourt dans la solution un chemin x, la concentration du corps étudié étant c, la quantité relative des radiations absorbées dI/I est égale à :

$$\frac{dI}{I} = -kcdx \qquad (303)$$

Elle est donc d'autant plus grande que l'épaisseur dx de la couche absorbante et la concentration c sont grandes. k est un coefficient qui dépend de la nature chimique du corps

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

étudié. L'équation 303 est la forme différentielle de la *loi de Lambert-Beer*. Par intégration, on a: $\ln I = kcx + const.$ (304)

pour x= 0, ln I = ln I_0 = const., c'est-à-dire égal à l'intensité de la lumière incidente. On obtient alors: $\ln \frac{I}{I_0} = -kcx$ ou $I = I_0 e^{-kcx}$ (305)

où ln I_0/I est appelée *densité optique*. Il est évident que pour x = 1 et c = 1, la densité optique est égale à k.

Les spectres électroniques sont largement utilisés pour préciser les particularités de la structure des molécules. Ainsi, la coloration d'un composé et la structure de son spectre sont dues, dans une large mesure, à la présence dans la molécule de certains groupements d'atomes appelés *chromophores*. L'introduction dans les molécules non colorées, de groupements d'atomes tels que le carbonyle, la fonction diazo, etc. s'accompagne souvent d'une modification des propriétés optiques des molécules et de l'apparition de bandes d'absorption dans le domaine visible. L'étude des spectres des corps colorés constitue un procédé habituel d'analyse de la constitution des molécules. En effet, tout chromophore présente un maximum d'absorption caractéristique qui est influencé par les groupes d'atomes avoisinants, de même que par la nature du solvant utilisé. Ces effets perturbateurs contribuent à élucider l'influence réciproque des atomes au sein des molécules organiques. Par exemple, deux liaisons éthyléniques (qui sont chromophores) séparées par le groupe $-CH_2-$ ont le même spectre d'absorption que lorsque la molécule ne comporte qu'une seule liaison double. Si, par contre, les liaisons sont séparées par le groupe –CH-CH- , comme c'est le cas du butadiène, le spectre sera modifié par un effet de conjugaison dû à l'interaction des électrons π des liaisons doubles.

Aux transitions électroniques qui déterminent la constitution des spectres d'absorption participent des électrons de valence de types différents. Les électrons non-liants sont généralement appelés électrons n. Ils ne se comportent pas librement au sein de la molécule car ils interagissent avec les électrons π, ceux-là étant fortement liés les uns aux autres.

Les transitions électroniques observées dans les molécules sont divisées en trois groupes:

- transitions qui correspondent au passage des électrons des orbitales liantes sur des orbitales anti-liantes: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$;

- transitions d'une orbitale atomique excitée non-liante sur une orbitale moléculaire anti-liante; ce sont des passages mettant en jeu des énergies importantes. On classera dans ce groupe, les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ qui sont moins intenses et sont situées dans le visible.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Des passages électroniques d'orbitales n sur des orbitales σ* se manifestent, par exemple, dans les groupes C-OH, C-Cl, etc., où l'atome possédant une paire d'électrons libre forme une liaison simple. Dans les groupes C=O, C=S, en plus des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, on observe des transitions $n \rightarrow \pi^*$. Les bandes correspondant aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont peu intenses, puisque ces transitions sont interdites. La majorité des bandes apparaissant dans l'ultraviolet proche et visible des spectres d'absorption des molécules organiques sont dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$.

- Le troisième groupe concerne les transitions d'une orbitale de l'état fondamental sur une orbitale d'une molécule ionisée de haute énergie.

Les molécules ne renfermant que des liaisons σ, les hydrocarbures paraffiniques, par exemple, ne donnent que des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$. L'éthylène qui comporte une liaison double présente des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, tandis que pour les composés carbonylés on peut observer en outre, des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$; les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont observées également dans les ions inorganiques tels les ions nitrate, carbonate, etc.

Au niveau fondamental les électrons n_s se trouvent à un niveau énergétique situé entre celui des électrons σ et celui des électrons π, alors que les électrons n_p se trouvent à un niveau énergétique situé entre celui des électrons π et π^*.

Tenant compte de cet emplacement, on peut prévoir les transitions possibles dans diverses molécules (Figure 97).

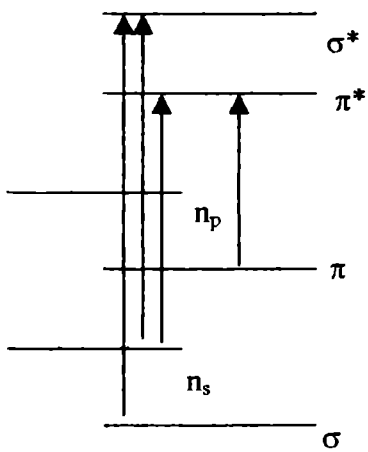


Figure 97. Principales transitions électroniques : $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. L'ÉTAT CRISTALLIN

L'état solide correspond à un empilement de molécules ou d'atomes, ou d'ions qui ne peuvent glisser les uns sur les autres (différence avec les liquides). Cet assemblage peut être désordonné (solides amorphes, verres) ou ordonné (solides cristallisés).

Un solide posssède une forme propre; il est rigide. Il possède aussi un volume propre, pratiquement invariable à la température constante; il est incompressible.

Dans les solides amorphes les particules composantes se trouvent dans un état de désordre avancé ou complet. Ils ressemblent aux liquides, mais les particules sont moins mobiles.

Les études par rayons X ont montré que dans les solides cristallisés, les particules matérielles sont disposées d'une manière rigureuse en des points géométriquement définis de l'espace. Le milieu cristallin est un milieu triplement périodique.

Soit A une particule prise comme origine (Figure 98).

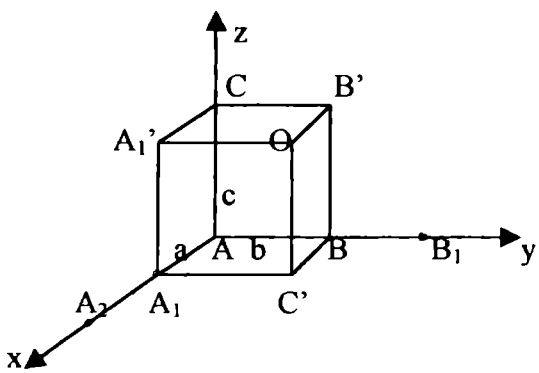


Figure 98. L'arrangement des particules dans un solide cristalisé

La particule A possède des voisins identiques à courte distance. Soit A_1 le plus proche. Posons $AA_1 = a$. Sur AA_1x on retrouve une série de particules identiques à la distance *a* les unes des autres (période sur Ax). Ce même fait se reproduit en choisissant toujours les voisins les plus proches dans deux autres directions Ay et Az. Sur Ay et Az les périodes seront b = AB et c = AC. Tous les points des coordonnées: x = pa, y = qb; z = rc, où p, q et r sont des nombres entiers, sont occupés par une particule. Ce sont les *noeuds* du réseau. Deux noeuds quelconques définissent une *rangée* (Exemple AA_1, AA_2). Trois noeuds quelconques définissent un *plan réticulaire* (exemple CAB). Le volume construit sur les trois vecteurs

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

élémentaires a, b, c soit ABC'A_1A_1'OB'C est *la maille cristalline*. Cette maille est caracterisée par les trois distances a, b, c et les angles α, β et γ. Le réseau cristallin peut être considéré comme engendré par juxtaposition de cette maille à elle même. L'ensemble des particules contenues dans la maille constitue *le motif*.

La structure des cristaux explique leur anisotropie (variation des propriétés avec la direction). Une manifestation de cette anisotropie est l'existence dans les gros cristaux isolés des faces planes faisant entre elles des angles fixés par les propriétés de symétrie du cristal. *La totalité des faces, des côtes et des sommets constitue la symétrie extérieure d'un cristal.*

L'étude de cette symétrie extérieure fait l'objet de la *cristallographie géométrique.* La symétrie extérieure ou la symétrie d'orientation d'un cristal est déterminée par *les éléments de symétrie extérieure* qu'on possède le cristal respectif. Ces éléments sont: *axes de symétrie, plans de symétrie et centre de symétrie.* On les trouve en soumettant le cristal aux *opérations de symétrie*. Par une telle opération le cristal est amené dans une position identique à celle de départ.

Les opérations de symétrie d'orientation sont: *la rotation et la réflection.* Le plan de symétrie divise le cristal en deux parties identiques, une étant l'image de l'autre dans le miroir.

Un cristal possède un centre de symétrie si n'importe quel point du cristal ait un correspondant symétrique vis-à-vis de ce centre.

Un cristal a un axe de symétrie de l'ordre *n*, si une rotation de $2\pi/n$ autour de cet axe amène le cristal à une position identique à celle de départ. Donc les axes de symétrie ne peuvent être que d'ordre 1, 2, 3 , 4 et 6.

La grandeur d'une face et aussi leur nombre peuvent varier, mais les angles entre les faces restent constants. Cela constitue l*a loi de la constance des angles* qui a été observée par N.Steno et énoncée par Romé de l'Isle (1783): *"L'aspect et les dimensions des faces peuvent varier, mais leur inclination reste constante pour chaque type de cristal".*

Il y a une relation entre le nombre de faces (F), de sommets (S) et de côtes (C):

$$F + S = C + 2 \qquad (306)$$

Les paramètres des faces et les angles entre les faces constituent *la symétrie interne du cristal.*

La loi de la rationalité énoncée par Hauy (1784) dit que: *les faces existentes ou possibles d'un cristal se trouvent entre elles dans un rapport géométrique qui peut être exprimé par des numéros rationnels.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Comme a déjà vu dans la figure 98, si on fixe dans le centre des coordonnées un sommet d'un cristal, ses côtés deviennent axes qui forment entre elles les angles α, β et γ. Alors, la face ABC sera caractérisée par les distances OA = a, OB = b et OC = c qui sont appelées les paramètres de la face ABC (Figure 99). Une face parallèle à ABC (qui est appelée la face fondamentale) sera caractérisée par les paramètres ma, mb et mc. Une face quelconque entrecroise les axes de coordonnées aux distances OH, OK, OL. Les paramètres de la face HKL multipliés par h, k , l deviennent égaux aux paramètres de la face fondamentale:
OH.h = OA; OK.k = OB; OL.l = OC.

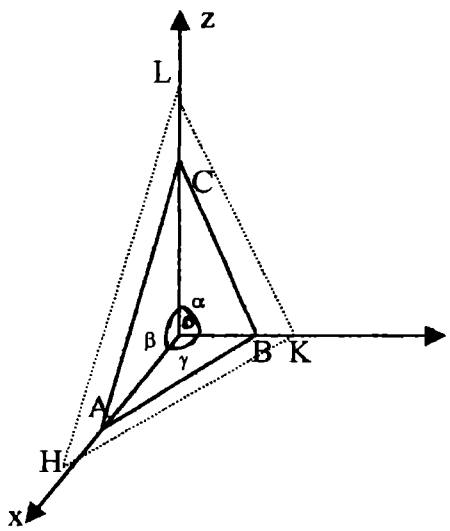


Figure 99. Paramètres de la face fondamentale

En considérant les paramètres de la face fondamentale égaux à l'unité, on peut écrire:

$$h = \frac{1}{OH}; \quad k = \frac{1}{OK}; \quad l = \frac{1}{OL} \tag{307}$$

Donc, chaque face est caractérisée par les indices h, k, l qui sont les inverses des paramètres de la face fondamentale:

$$\frac{OK}{OH} = \frac{h}{k}\cdot\frac{OB}{OA}; \quad \frac{OL}{OK} = \frac{k}{l}\cdot\frac{OC}{OB}; \quad \frac{OH}{OL} = \frac{l}{h}\cdot\frac{OA}{OC} \tag{308}$$

Pour tous les cristaux les rapports h/k, k/l, l/h sont des numéros rationnels simples et h, k, l sont des numéros entiers et petits. Les faces sont notées d'après le système de Miller par les indices h, k, l. Par exemple, la face fondamentale est notée (0,0,0); une face parallèle aux axes y et z, (1,0,0), etc.

Détermination de la structure des cristaux

En 1912 Max von Laue a lancé l'idée d'utiliser les cristaux comme réseaux de diffraction pour les rayons X.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soit un cristal avec ses plans parallèles de particules P, P_1, P_2,...Un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur λ, tombe sur ces plans (Figure 100).

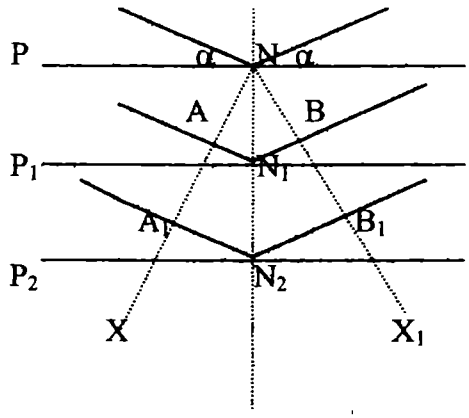


Figure 100. Diffraction des rayons X sur les plans d'un cristal

La réflexion du faisceau sur une face donnée n'interesse pas seulement cette face, mais également tous les plans parallèles sous-jacents. Soit *d* la petitesse de l'intervalle de ces plans. Traçons les plans X et X_1 normaux aux rayons incidents et réfléchis. En A, A_1, les rayons sont en phase. En B, B_1, les rayons réfléchis, ayant parcouru des trajets différents, ne seront plus en phase.

Deux rayons consécutifs réfléchis présenteront une différence de marche δ:

$$\delta = AN_1 + N_1B = 2d \sin\alpha = k\lambda \qquad (309)$$

Cela représente la condition à laquelle doivent obéir les angles α pour que l'intensité du faisceau parallèle réfléchi pour l'ensemble des plans réticulaires soit maximale dans la direction de α et constitue *la loi de Bragg*. On voit qu'une même série de plans donnera plusieurs directions de diffraction, correspondant à n = 1, 2, 3, ...(α_1, α_2, ..). Cette loi permet d'atteindre les distances interatomiques, plus exactement l'équidistance d des plans réticulaires si λ est connue et α mesuré. Elle est à la base de plusieures méthodes expérimentales, parmi lesquelles les plus connues sont: la méthode de Laue, la méthode de Bragg et celle de Debye-Scherrer.

La méthode de Laue. Elle est caractérisée par l'emploi d'un *monocristal* fixe, d'un faisceau parallèle *polychromatique* de rayons X et un plan photosensible (Figure 101).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

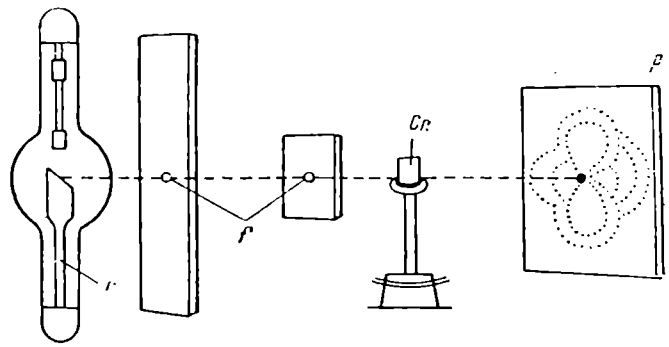


Figure 101. Dispositif expérimental pour la méthode de Laue
r – source de rayons X; f – fentes en plomb; c- cristal; p – plaque photographique

Pour une série P_{hkl} l'angle α est défini par le montage ci-dessus. Chaque plan sélectionne les longueurs d'onde λ_1, λ_2,..., qui lui convient et diffracte dans la direction α, tel que: $\lambda_1 = 2d \sin\alpha$; $\lambda_2 = 2d \sin \alpha$, etc. Cette fois-ci, le calcul de *d* est impossible, car la longueur d'onde est inconnue. Si le faisceau de rayons X est parallèle à un axe de symétrie du cristal, les taches de diffraction obtenues sur la plaque photographique seront disposées suivant la symétrie de cet axe. Ainsi, la méthode de Laue est utilisée à la détermination des éléments de symétrie, au contrôle de l'unicité du cristal, à la numération des cristaux.

La méthode de Bragg (ou du cristal tournant). Cette méthode utilise un *monocristal* de dimensions notables (quelques millimètres), tournant autour d'un axe perpendiculaire à un faisceau *monochromatique* de rayons X. Un plan sensible (plaque photographique) perpendiculaire à la direction du faisceau permet d'obtenir les images de diffraction (Figure 102).

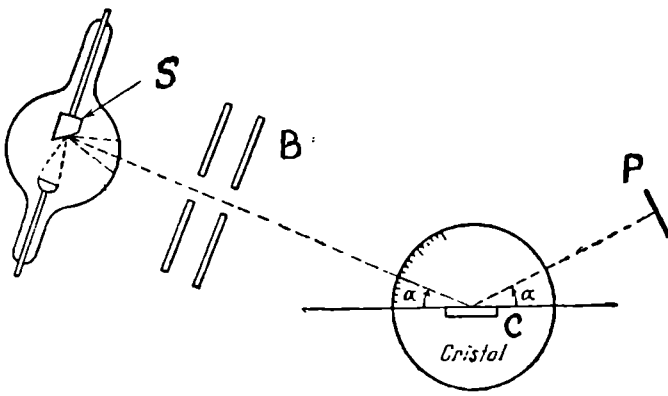


Figure102. Dispositif expérimental pour la méthode de Bragg
S- source de rayons X; C- cristal tournant; B- piège de plomb; P- plaque photographique

Au cours de la rotation du cristal, un plan P_{hkl} se trouvera à un moment donné en position α d'incidence, tel que: $n\lambda = 2d \sin\alpha$. Puisque λ est connue, la mesure de α pour un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ordre de réflection déterminé, permet, grâce à la relation de Bragg, de déterminer l'équidistance entre les plans réticulaires.

La méthode de Debye-Scherrer (ou la méthode des poudres). Par opposition aux méthodes exposées ci-dessus qui nécessitent des monocristaux, la méthode de Debye-Scherrer utilise une poudre cristalline, collée sur un fil en verre disposé perpendiculairement à la direction du faisceau *monochromatique* de rayons X (Figure 103).

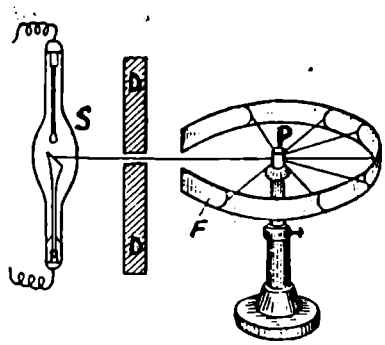


Figure 103. Montage de Debye-Scherrer
P- échantillon de poudre; F- film enroulé;
D- diaphragmes; S- source de rayons X

Parmi les nombreux grains de poudre, il y en a un certain nombre qui présentent leur plan P_{hkl} suivant l'incidence α, tel que: $n\lambda = 2d \sin\alpha$.

Cette méthode permet la détermination des distances *d* et l'évaluation de la grosseur des grains. Comme l'intensité des raies diffractées dépend, entre autres choses, de la densité réticulaire et de la nature des particules, on peut déterminer aussi le motif du réseau. La détermination de la maille peut se faire par une analogie entre une structure inconnue et des structures connues.

Classification des mailles. Systèmes cristallins

On a vu que les études par rayons X ont permis de déterminer les mailles et les motifs des cristaux. La combinaison des éléments de symétrie externe conduit à 32 classes de symétrie. Tenant compte de la symétrie interne (les paramètres et les angles des faces), les cristaux sont classés en 7 systèmes cristallographiques. Il y a quatorze types de mailles, appelées "réseaux de Bravais" qui appartiennent à ces systèmes cristallins (Figure 104).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

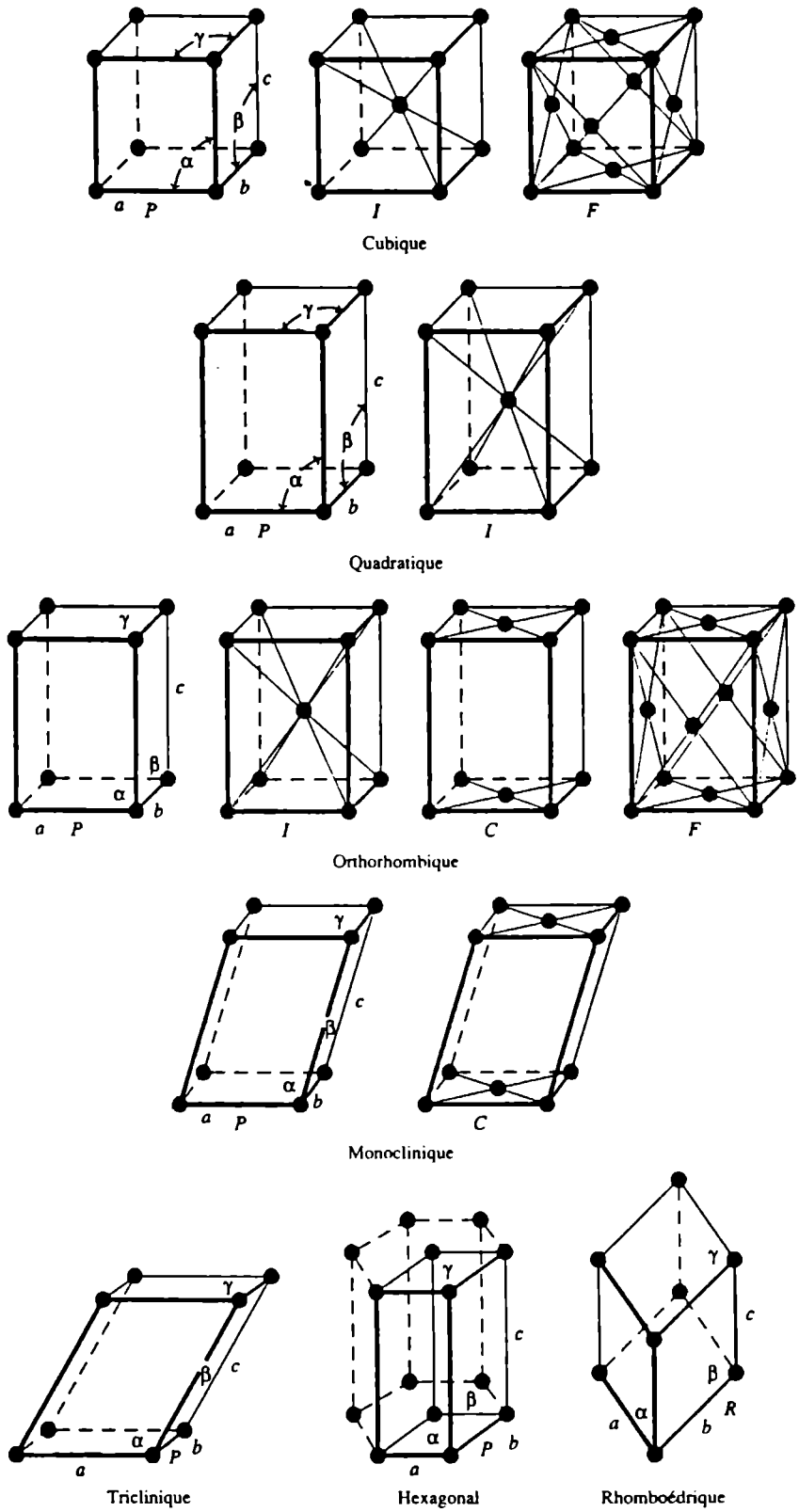


Figure 104. Les quatorze réseaux de Bravais groupés selon les sept systèmes cristallins

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. *Le système cubique* est caractérisé par trois axes cristallographiques égaux et perpendiculaires entre eux: $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Il contient cinq classes de symétrie. Dans ce système cristallisent le diamant, Au, Ag, NaCl, CaF_2, $NaClO_3$. Approximativement 8% des cristaux connus appartiennent à ce système.
2. *Le système quadratique* possède trois axes perpendiculaires, deux étant égaux entre eux: $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Ce système inclut 7 classes de symétrie et comprend 5% des substances cristallines étudiées. TiO_2 (le rutile), SnO_2, la calcopirite cristallisent dans ce système.
3. *Le système orthorhombique (ou rhombique)* est caractérisé par l'existence des trois axes perpendiculaires: $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Les paramètres sont différents: $a \neq b \neq c$, la maille élémentaire étant un prisme droit à base losange. Ce système comprend 28% des cristaux connus, parmi lesquels: $BaSO_4$, K_2SO_4, S rhombique, l'aragonite.
4. *Le système monoclinique* a tous les trois paramètres différents entre eux: $a \neq b \neq c$. La maille élémentaire est un prisme oblique à base rectangle ($\alpha = \gamma = 90^0$ et $\beta \neq 90^0$). L'acide acétique, $CaSO_4.2H_2O$, $Na_2B_4O_7.10H_2O$, S monoclinique, cristallisent dans ce système. 42% des cristaux étudiés appartiennent au système monoclinique.
5. *Le système hexagonal* possède quatre axes cristallographiques, trois étant coplanaires et formant entre eux des angles de 60^0 et le quatrième, d'ordre 6, étant perpendiculaire aux autres. Les constantes cristallographiques sont: $a = a = a \neq b$; $\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma = 120^0$. Dans ce système cristallisent la würtzite (ZnS), le quartz (SiO_2), Mg, Zn. Il y a sept classes dans ce système.
6. *Le système rhomboédrique* (ou trigonal) possède trois axes égaux inclinés aux angles différents de 90^0: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$. As, Sb, $MgCO_3$, $CaCO_3$(calcite), etc, cristallisent dans ce système. Il contient trois classes de symétrie et comprend 28% des cristaux connus.
7. *Le système triclinique* contient des cristaux qui ont au plus un centre de symétrie. Dans ce cas tous les paramètres sont différents: $a \neq b \neq c$ et aussi les angles différents de 90^0. Cristallisent dans ce système $CuSO_4.5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, etc. Le système contient deux classes, une totalement asymétrique et l'autre contenant un centre de symétrie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Assemblages compacts des particules.

En se basant seulement sur des considérations géométriques, beaucoup plus avant des études par rayons X, il y avait quelques théories concernant l'arrangement des particules dans un cristal. Pour des sphères égales il y a deux façons de les empiler le plus compact possible: cubique à faces centrées (cfc) et hexagonale compacte (hc). Ces deux structures ont la même compacité (c = 0,74). La compacité est définie comme le rapport du volume occupé par les particules au volume de la maille. Elles correspondent à un encombrement minimum et diffèrent seulement par leur mode d'empilement. Ainsi, plaçons les sphères dans un plan, de façon à ce qu'elles occupent le minimum de place. Elles sont tangentes les unes aux autres, chaque sphère étant entourée de six sphères voisines dont les centres forment un hexagone régulier (Figure 105).

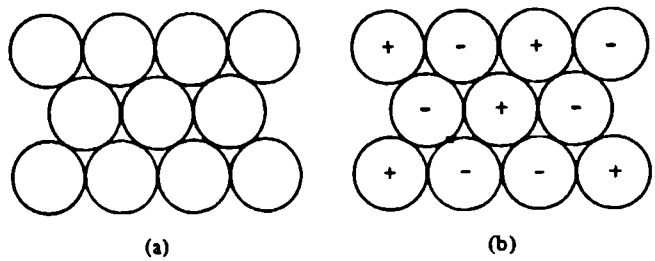


Figure 105. Assemblage bidimensionnel de sphères égales

Il faut maintenant emplier les plans hexagonaux les uns sur les autres. Pour que la distance entre les plans soit la plus faible possible, les sphères du second plan doivent se loger dans les creux du premier. Ainsi chaque sphère du plan supérieur repose sur trois sphères du plan inférieur, leurs centres formant un tétraèdre régulier de côté 2r. Sur les six cavités du plan inférieur, seules trois peuvent être occupées simultanément (Figure 106). Ainsi, la deuxième couche sera une couche toujours bidimensionnelle, mais centrée sur les "dépressions" qui existent lorsque trois atomes de la première couche sont en contact. Une couche de n atomes aura 2n sites semblables (notés t et t') susceptibles d'accueillir des atomes, mais dès qu'un atome a été placé dans l'un des deux ensembles équivalents (t ou t') le reste de la couche doit continuer à utiliser ce type de site, et les n autres sites (marqués 0) ne sont pas utilisés par les

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atomes. La troisième couche peut à nouveau choisir n sites parmi les 2n sites disponibles (de types t ou t').

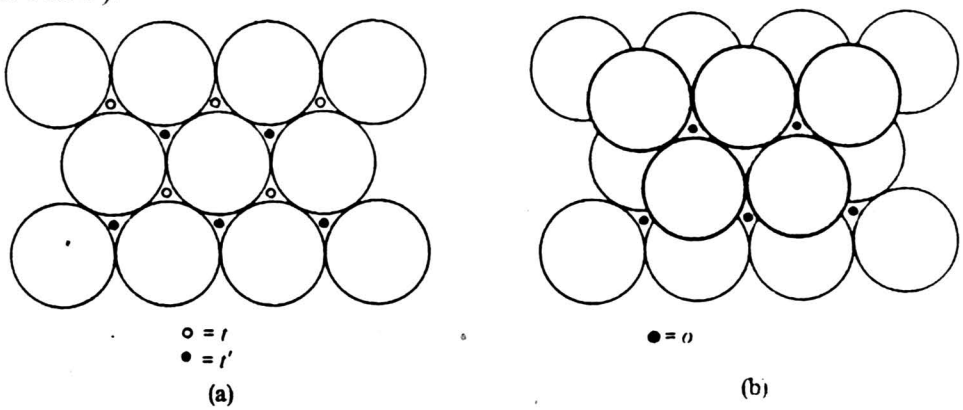


Figure 106. Lacunes de la couche 1 utilisables pour des atomes de la couche 2

Dans l'un des cas, les atomes de la troisième couche se placent au-dessus de ceux de la première couche; dans l'autre cas, les atomes de la troisième couche se placent au-dessus des sites *0* de la première couche. Dans le premier type, l'alternance des couches est ABABAB et le réseau est connu sous le nom de système hexagonal compact (hc). En revanche, le système cubique faces centrées (cfc) possède trois couches différentes ABCABC. Les deux réseaux ont une coordinence de 12 et ont la même efficacité pour emplier les atomes dans un volume donné.

Il est facile de visualiser la maille et de comprendre le terme *hexagonal compact.* Dans la figure 107a on peut construire la maille en dessinant un hexagone dont les sommets sont les centres de six atomes extérieurs de la couche A et un hexagone parallèle dans la couche A suivante, puis de relier les sommets correspondants de deux hexagones par des lignes perpendiculaires pour former un prisme hexagonal.

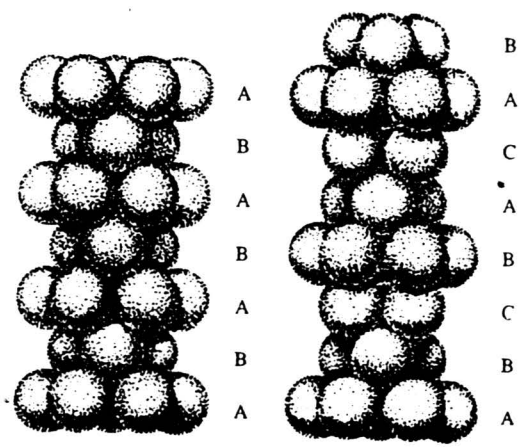


Figure 107. Disposition des couches dans les structures hexagonale compacte(a) et cubique compacte (b)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut utiliser le même procédé et construire un "sandwich" hexagonal semblable avec deux couches (B et C) de "remplissage", mais on peut construire une maille cubique de symétrie plus élevée; le second système est alors appelé *cubique à faces centrées*. La relation avec la maille cubique n'est pas facile à visualiser tant qu'on n'est pas tout-à-fait familiarisé avec ce système. La méthode la plus facile est de prendre un arrangement cubique à faces centrées (Figure 108 c) et, en enlevant un atome (Figure 108 b), puis quelques autres (Figure 108 a), de faire apparaître les couches compactes A, B et C (Figure 107 b).

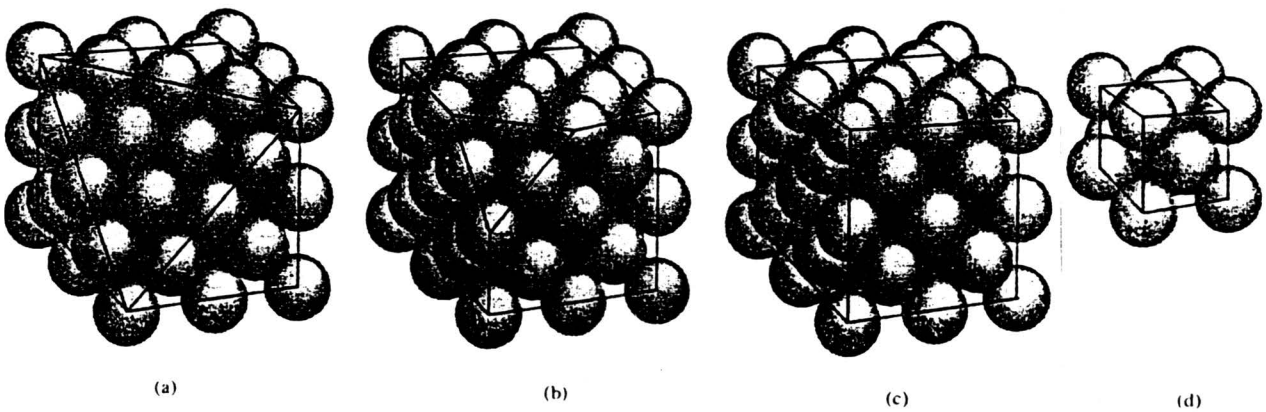


Figure 108. Mailles élémentaires du système cubique compact; la maille cfc est redessinée en (d)

Donc la maille d'un réseau hexagonal compact est un prisme droit à base hexagone dont l'angle est de 60^0. Le paramètre a est égal à 2r; le paramètre c est égal au double de la distance entre deux couches, c'est-à-dire au double de la hauteur d'un tétraèdre régulier de côté a (Figure 109 a). Pour le réseau cubique à faces centrées (Figure 109 b) la diagonale du cube est perpendiculaire aux plans de tassement maximal. Les atomes sont tangents sur la diagonale de la face du cube.

Il existe dans ces systèmes deux sortes d'interstices ou sites: des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Le nombre de sites octaédriques est égal au nombre de particules par maille et celui de sites tétraédriques est double.

Examinons, par exemple, l'empilement cubique à faces centrées. Le nombre de particules par maille peut être compté de la manière suvante: comme chaque sommet appartient à la fois à 8 cubes, on a 8/8 = 1 particule par maille; on y ajoute les particules qui occupent les centres des six faces, chaque face appartenant à la fois à deux cubes, donc 6/2=3. On a au total 4 particules par maille.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

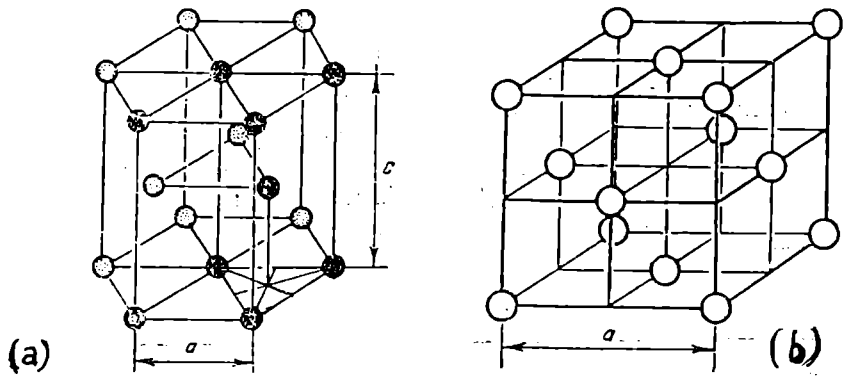


Figure 109. Représentation schématique de la maille hexagonale compacte (a) et cubique compacte (b)

Les sites octaédriques sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube. Ils sont entourés de six sphères. Il y en a, quatre par maille, donc un par atome. Leur decompte est le suivant: un, au centre qui vaut 1; un, au milieu de chaque de 12 arêtes qui vaut ¼ multiplié par 12, donc 3. On a au total 4 par maille.

Les sites tétraédriques sont situés au centre de chaque huit cubes petits dans lesquels est divisée la maille cubique. Leur nombre est donc double à celui des particules par maille.

Types de réseaux cristallins

La grande diversité des propriétés physiques ou mécaniques que l'on peut observer parmi les solides cristallins tient, pour une large part, à la nature des entités qui les constituent et à celle des forces de cohésion qui les unissent.

On peut donc classer les structures des corps cristallins d'après le type prédominant de liaison en: structures ioniques, structures atomiques ou covalentes, structures métalliques et structures moléculaires. En dehors de ces types structuraux, il y a d'autres, intermédiares, où se manifestent à la fois des interactions différentes.

Réseaux ioniques

La structure ionique constitue une situation limite, qui n'est jamais pleinement réalisée. Mais les composés à très fort caractère ionique, à l'état solide, peuvent avec une bonne approximation, être décrits comme un assemblage d'ions positifs et négatifs. Le motif cristallin formé d'une ou de plusieurs unités est électriquement neutre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Structure de type AB.

1.Structure type CsCl. Le motif est cubique centré, constitué par un réseau cubique simple d'ions A et, un réseau cubique simple d'ions B (Figure 110). Ces deux réseaux sont décalés l'un par l'autre de demi-diagonale du cube. Chaque ion est entouré de huit ions de signe opposé. Ainsi, pour chaque ion, l'indice de coordination est égal à 8 (on a donc une coordinence 8:8). Parmi les halogénures alcalins, on ne trouve la structure du chlorure de césium que dans CsCl, CsBr et CsI à pression ordinaire, mais on peut contraindre tous les halogénures alcalins, à l'exception des sels de lithium, à adopter la structure de CsCl aux pressions élevées. C'est aussi la structure des halogénures d'ammonium (sauf NH_4F) et de TlCl, TlBr, TlCN, CsCN.

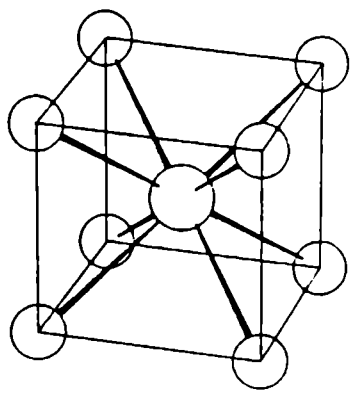


Figure 110. Maille élémentaire du CsCl

2. Structure type NaCl. Le réseau est cubique à faces centrées (Figure 111). Chaque ion est entouré de six proches voisins de signe contraire (coordinence 6:6). On peut dire que la structure est constituée par un réseau cfc de particules A et un réseau cfc de particules B décalés l'un par rapport à l'autre de a/2 parallèlement à une arête.

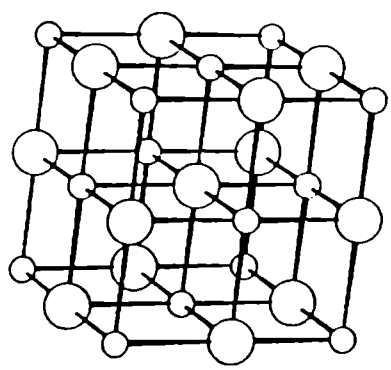


Figure 111. Maille élémentaire du NaCl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le contrôle du motif se fait comme suit:

A { 8 particules aux sommets du cube — 8/8 = 1 ; 6 particules au centre des faces — 6/2 = 3 } = 4

B { une particule au centre du cube — 1/1 = 1 ; 12 particules au milieu des arêtes — 12/4 = 3 } = 4

De très nombreux composés cristallisent dans ce type de réseau: MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs); MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs); MBr (M = Li, Na, K, Rb); MI (M = Li, Na, K, Rb); MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, V, Mn, Fe, Co, Ni); MS (M = Mg, Ca, Sr, Ba); MTe (M = Ca, Sr, Ba).

3. Les structures de la calcite et de l'aragonite. Les réseaux type CsCl et NaCl décrits ci-dessus concernent des composés contenant des cations et des anions simples. Cependant, la plupart des principes développés ici sont applicables aux cristaux contenant des cations et des anions polyatomiques, bien que la situation soit souvant plus compliquée.

La calcite (Figure 112 a) et *l'aragonite* (Figure 112 b) sont des exemples de deux structures contenant l'ion carbonate, CO_3^{2-}, les deux étant du carbonate de calcium. Les ions CO_3^{2-} ont une structure plane, aux angles de 120^0 entre deux atomes d'oxygène liés à l'atome de carbone. Ils sont groupés dans un espace petit, ce qui reflète des liaisons covalentes, tandis qu'entre les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} les liaisons qui s'exercent sont ioniques, plus faibles et à des distances plus grandes. Les deux réseaux peuvent être considérés comme ioniques, de type AB.

La calcite cristallise dans le système rhomboédrique, tandis que l'aragonite cristallise dans celui orthorhombique. Le réseau de la calcite provient de celui du NaCl, en applatissant le cube d'après une diagonale; il se transforme alors en rhomboèdre. Les positions des ions de sodium sont occupées par les ions Ca^{2+} et celles des ions Cl^-, par les ions CO_3^{2-}. Le nombre de coordination de l'ion métallique est 6. De même, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $LiNO_3$, $NaNO_3$, $InBO_3$ et YBO_3 ont la structure de la calcite. Les ions métalliques plus gros adoptent la structure de l'aragonite, avec neuf atomes d'oxygène autour de l'ion métallique. Outre $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$, KNO_3 et $LaBO_3$ adoptent cette structure.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

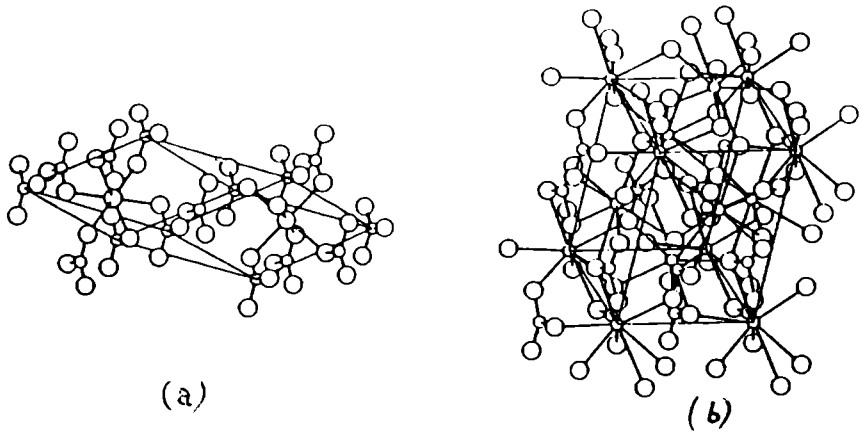


Figure 112. Mailles élémentaires de la calcite (a) et de l'aragonite (b)

Structure de type AB_2

1.Structure type fluorine (CaF_2). Dans ce réseau les ions Ca^{2+} forment un motif cfc, tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions F^-. Chaque ion F^- est ainsi entouré tétraédriquement de 4 ions Ca^{2+} et chaque ion Ca^{2+} de 8 ions F^-. La coordinence est donc 4:8. On peut considérer que les ions de F^- forment un petit cube dans le grand cube formé par les ions de Ca^{2+} (Figure 113).

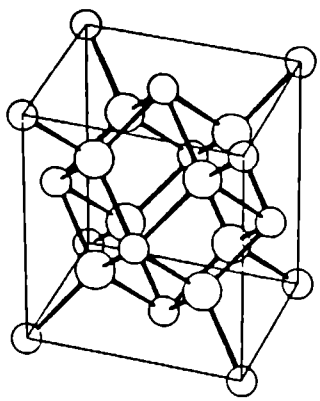


Figure 113. Maille élémentaire du CaF_2

○ Ca^{2+} ◯ F^-

Pour chaque maille correspondent:

A { 8 particules aux sommets du cube 8/8 = 1 } = 4
{ 6 particules au milieu d'une face 6/2 = 3 }

B 8 particules aux sommets du petit cube 8/1 = 8 = 8

On connait beaucoup de difluorures et de dioxydes qui ont la structure de la fluorine. Par exemple les fluorures de Ca, Sr, Ba, Cd, Hg et Pb, et les oxydes de Zr, Hf et quelques

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

lanthanides et actinides. Si on inverse les positions des cations et des anions, on obtient *la structure de l'antifluorine* qui est celle des oxydes et des sulfures de Li, Na, K et Rb.

2. *Structure type rutile (TiO_2).* Le dioxyde de titane cristallise sous trois formes à la pression atmosphérique: l'anatase, la brookite et le rutile. On ne parlera ici que de la dernière forme (Figure 114). Les nombres de coordination sont 6 pour le cation (six anions oxyde disposés approximativement selon un octaèdre autour des ions titane) et 3 pour l'anion (trois ions titane en triangle autour des ions oxyde).

Les dioxydes de Cr, Mn, Ge, Ru, Rh, Sn, Os, Ir, Pt et Pb ont la structure du rutile.

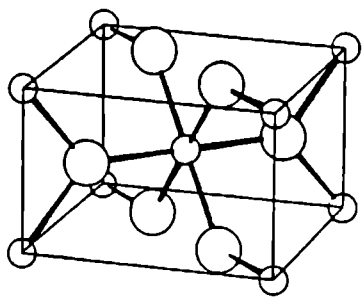


Figure 114. Maille élémentaire du rutile

○ Ti^{4+} ◯ O^{2-}

Le calcul des particules par maille se fait ainsi:

A { une particule au centre de la cellule 1:1 = 1 } = 2
  { 8 particules aux sommets de la prisme 8:8 = 1 }

B { 2 particules sur chaque face 4:2 = 2 } = 4
  { 2 particules dans l'intérieur de la prisme 2:1 = 2 }

Structure de type ABO_3.

Structure type $CaTiO_3$ (perowskite). Les ions O^{2-} sont disposés en trois réseaux cubiques simples, les cations Ti^{4+} en cube simple et les ions Ca^{2+} aussi en cube simple (Figure 115). L'oxygène se trouve au milieu des arêtes du cube, le calcium au centre du cube et le titane aux sommets du cube.

Pour chaque maille élémentaire correspondent un ion de Ca^{2+}, un ion de Ti^{4+} et 3 ions O^{2-} calculés ainsi:

A une particule au centre du cube 1:1 = 1

B 8 particules aux sommets du cube 8:8 = 1

O^{2-} 12 oxygènes au milieu des arêtes 12:4 =3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

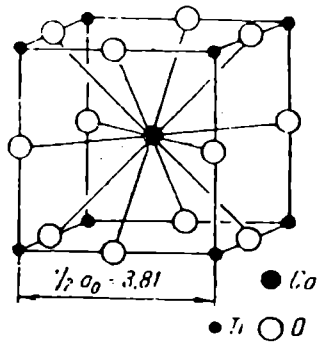


Figure 115. Maille élémentaire du perowskite

À ce type cristallin appartiennent de très nombreux composés dans lesquels la somme des états d'oxydation de A et B est 6.

Par exemple:	A	B	
	3	3	$AlYO_3$, $FeLaO_3$
	4	2	$TiBaO_3$, $ZrCaO_3$
	5	1	$NbRbO_3$

Certains composés ont des propriétés ferroélectriques, tel que $BaTiO_3$, montrant par rapport à un champ électrique les propriétés que montrent les substances ferromagnétiques par rapport à un champ magnétique.

Structure de type AB_2O_4 (type spinelle).

La maille cubique contient 32 ions O^{2-} dans une disposition cfc qui délimitent deux sortes de sites: des sites tétraédriques, en disposition "diamant" (il y en a 64) et des sites octaédriques, égaux au nombre de particules par maille, donc 32. Les 64 charges positives nécessaires pour assurer la neutralité de point de vue électrique d'une telle maille sont procurées de paires d'ions positifs dans divers états d'oxydation:

$A^{2+}\ 2B^{3+}$	$A^{4+}\ 2B^{2+}$	$2A^{+}\ B^{6+}$
(2 + 3)	(4 + 2)	(1 + 6)

Il y a des spinelles normaux AB_2O_4 et des spinelles inverses $B(AB)O_4$. Dans les spinelles normaux 2:3, 1/8 de 64 sites tétraédriques (8) sont occupés par des ions A^{2+} et seize sites octaédriques (32/2) d'ions B^{3+}, tandis que dans le cas des spinelles inverses les huit sites tétraédriques sont occupés par la moitié d'ions B^{3+} et les sites octaédriques sont occupés par les ions A^{2+} et par l'autre moitié d'ions B^{3+}.

Par exemple: Ions A^{2+}: Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ions B^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}.

Tous les spinelles 4:2 sont inverses. La magnétite (Fe_3O_4), qui est un spinelle inverse, $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$, présente une forte conductivité électrique qui est expliquée par un échange continu entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} qui occupent les seize lacunes octaédriques.

Les spinelles provenus par le remplacement du Fe^{2+} de la magnétite par des ions divalents comme: Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} sont appelés *ferrites* et présentent des propriétés magnétiques intéressantes.

Stabilité des structures de type ionique

Dans la description d'un cristal par un modèle ionique, on suppose que les entités constitutives sont des ions, autrement dit qu'on peut isoler autour de chaque noyau un nuage électronique qui lui est propre dont la symétrie est sensiblement sphérique.

On peut ainsi considérer deux sphères l'une équivalente à un ion B^-, l'autre à un ion A^+ juxtaposées. À chaque ion on associe un rayon ionique, la distance entre le noyaux étant égale à la somme des rayons du cation et de l'anion.

En considérant les distances internucléaires dans les cristaux des halogénures alcalins, on constate que, quelque soient les composés envisagés:

- la différence entre les distances internucléaires dans deux composés du même anion avec deux cations diférents, est constante;
- la différence entre les distances internucléaires dans deux composés de même cation avec deux anions différents, est constante.

On en déduit que chaque ion a un rayon pratiquement constant dans les différents composés envisagés.

Pauling a émis l'hypothèse que le rayon ionique dépendant essentiellement des électrons de la couche externe, pour deux ions isoélectroniques, est inversement proportionnel à la charge nucléaire effective (z_{eff} calculé avec les règles de Slater).

On observe que la valeur de la constante de Madelung (voir le chapitre de Liaison chimique) pour les réseaux ioniques de type AB, augmente avec le nombre de coordination. Un ion aura donc tendance de s'entourer du maximum d'ions de signe opposé dans la limite des possibilités géométriques. La coordinence dépend de la taille respective des ions.

Considérons maintenant les cas des structures cubiques. Nous nous plaçons dans l'hypothèse du contact anion-cation. Dans ce cas $r = r_+ + r_-$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Coordinence 8:8 (Réseaux type CsCl). Plaçons-nous dans un plan diagonal du cube qui contient le nombre le plus élevé d'ions (Figure 116).

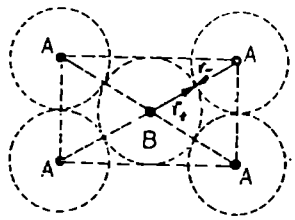


Figure 116. Section dans une maille cube à faces centrées

$$2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}\ ; \quad a = \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}}\ ;$$

$$2r_- \le a\ ; \qquad 2r_- \le \frac{2(r_+ + r_-)}{\sqrt{3}};$$

$$\sqrt{3} \le \frac{r_+}{r_-} + 1; \quad \frac{r_+}{r_-} \ge 0{,}732 \qquad (310)$$

Coordinence 6:6 (Réseaux type NaCl). Dans ce cas le plan qu'on prend en discussion est celui qui contient les ions de même charge placés au milieu des faces et celui de signe opposé du centre du cube (Figure 117).

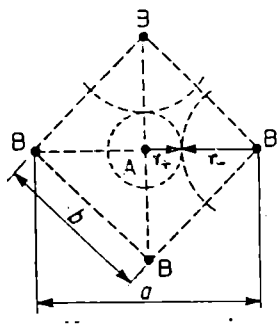


Figure 117. Section dans une maille type NaCl

$$2(r_+ + r_-) = a\ ; \quad 2r_- \le \frac{2\sqrt{2}(r_+ + r_-)}{2}$$

$$2r_- \le \frac{a\sqrt{2}}{2}\ ; \quad r_- \le \frac{(r_+ + r_-)}{\sqrt{2}}\ ;\ \sqrt{2}r_- \le (r_+ + r_-)\ ;\ \sqrt{2} \le 1 + \frac{r_+}{r_-}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{r_+}{r_-} \geq 0{,}414 \qquad (311)$$

Coordinence 4:4 (Réseaux type blende)

Si le rapport r_+/r_- devient inférieur à 0,414 on ne peut plus placer 6 anions au contact au cation. Il est possible alors une coordinance tétraédrique dans laquelle on a (Figure 118):

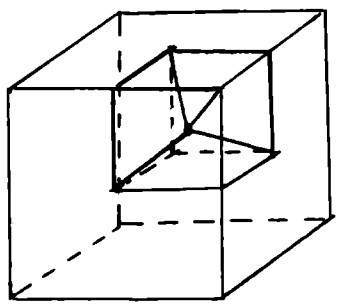


Figure 118. Le plan sectionné dans une maille type blende

$$r_+ + r_- = \frac{\sqrt{3}}{4}\ ;\quad 2r_- \leq \frac{a\sqrt{2}}{2}\ ;\qquad \frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0{,}225 \qquad (312)$$

L'examen du rapport r_+/r_- permet donc de prévoir le type de structure cubique d'une composé ionique de type AB. Ces rapports sont connus sous le nom *des rapports critiques Lambert.* Le tables 19 indique qu'on devrait atteindre une coordinence de 12 lorsque le rapport des rayons est 1,00. C'est le cas des sphères égales où on peut placer douze atomes autour d'un autre considéré central (on a discuté les arrangements compacts des sphères égales).

Tableau 19. Rapports des rayons et coordinence

Coordinence	Géométrie	Limite du rapport des rayons	Structures réticulaires possibles
12	Cuboctaédrique	1,000	Métaux
8	Cubique	1,000 - 0,732	CsCl, CsBr,CsI,CaF_2
6	Octaédrique	0,732 - 0,414	NaCl, KCl,KBr, TiO_2
4	Tétraédrique	0,414 – 0,225	CdS, MnS, ZnS, ZnO

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La polarisation des ions explique le fait que les règles géométriques de stabilité ne sont pas toujours suivies. Dans le modèle ionique on a supposé que l'on pouvait attribuer à chaque centre attracteur un nuage électronique à symétrie sphérique bien définie. Mais on sait que, un ion crée autour de lui un champ électrique polarisant qui peut déformer les nuges électroniques des ions voisins. À cause de cette déformation les structures ioniques tendent progressivement vers la covalence. C'est ce qui se produit quand le cation devient plus petit par rapport à l'anion.

Structures atomiques ou covalentes

1. Structure type diamant. Ces cristaux, directement formés par des atomes, sans que ceux-ci soient regroupés en molécules, sont plus rares. Pratiquement, seuls les éléments non-métalliques de la collone 14 (C, Si) prennent cette structure à l'état solide. Le solide est formé d'atomes, tous liés entre eux par un réseau de liaisons covalentes étendu à la totalité du cristal. La notion même de molécule perd donc son sens. C'est le cristal qui constitue une "gigantesque molécule".

La structure du diamant correspond à un réseau cfc d'atomes de carbone dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés par des atomes de carbone. Chaque atome de carbone est entouré tétraédriquement par quatre autres, distants de 1,54 Å (Figure 119).

Cette distance est analoge à celle observée dans les chaînes d'alcanes et correspond à une liaison σ entre les atomes de carbone. L'angle entre deux liaisons est de $109^0 28'$ (hybridation sp^3 du carbone).

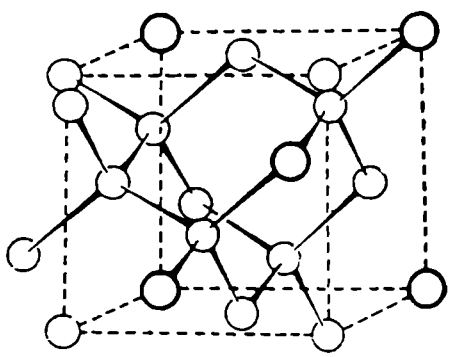


Figure 119. Maille élémentaire du diamant

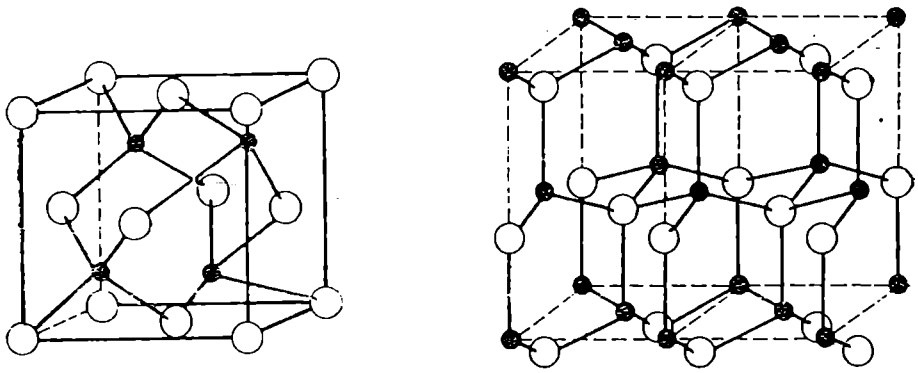
Cette structure confère au diamant une grande dureté (c'est le corps le plus dur que l'on connaisse) et son point de fusion est supérieur à 3500^0C. Son indice de réfraction est bien élevé; le diamant n'est pas conducteur d'électricité et présente une faible activité chimique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le carbure de silicium (carborundum) a la même structure que le diamant où un atome de carbone sur deux est remplacé par un atome de silicium.

2. Structure de la blende et de la wurtzite (ZnS). Le sulfure de zinc cristallise dans deux réseaux différents: la wurtzite hexagonale et la blende cubique (Figure 120 a et b).

Nous n'allons pas approfondir l'examen de ces structures maintenant, mais nous noterons que dans les deux structures le nombre de coordination est 4 pour les anions comme pour les cations. On peut comparer la structure de la blende à celle du diamant en remplaçant les atomes de carbone par Zn^{2+} et S^{2-}. Une autre forme allotropique du ZnS est la wurtzite qui cristallise dans le système hexagonal où les atomes de soufre forment séparément une structure hexagonale compacte dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés par le zinc.



• atomes de Zn; O atomes de soufre

Figure 120. Mailles élémentaires de la blende (a) et de la wurtzite (b)

Les corps appartenant à une ou l'autre de ces structures sont très nombreux. Ils ont comme caractéristique le fait que la somme des électrons extérieurs de A et de B est 8, soit une moyenne de 4 électrons par atome.

Par exemple:	A	B	
	1	7	CuI
	2	6	BeO, ZnS, MgTe, ZnO
	3	5	GaP, AlAs, AlN, GaAs
	4	4	SiC

La faible électropositivité de A et la faible électronégativité de B, fait que la molécule AB soit peu polaire; la coordinence sera aussi faible. La choix entre les structures type blende

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ou wurtzite semble être due à la polarisabilité du métal; la structure wurtzite existe souvent pour les dérivés de Cd et de Zn, mais déformée, à cause de la présence d'un petit nombre d'atomes voisins (4).

Structures moléculaires

Dans un cristal moléculaire on observe deux types d'interactions: des liaisons covalentes, fortes, au sein de la molécule et, des interactions intermoléculaires de type Van der Waals ou, dans des cas particuliers, des liaisons hydrogéne. Les liaisons covalentes sont peu affectées par l'assemblage des molécules à l'état solide, tandis que les autres, qui sont faibles, sont détruites si le corps passe dans un autre état d'aggrégation. C'est pourquoi leur point de fusion est généralement peu élevé. Les composés correspondants sont fréquemment des liquides, ou même des gaz dans des conditions ordinaires.

Les composés moléculaires étant très nombreux, les solides de ce type le sont également: les gaz rares, les halogènes, CO_2, N_2O, H_2O , H_2S, etc.

Les gaz rares adoptent une structure *cubique à faces centrées* (sauf hélium qui a une structure *hexagonale compacte*) où les distances interatomiques sont très grandes.

Dans le cas des molécules diatomiques on peut distinguer deux types de structures moléculaires:

-la molécule tourne sur elle-même dans l'état solide et devient pseudosphérique. La structure est *cubique à faces centrées*. Exemples: H_2, N_2, O_2, CO, HCl, HBr, etc.

-la molécule ne tourne pas sur elle-même; les molécules sont distribuées suivant une faible symétrie. C'est le cas des halogènes, X_2. Dans ces structures chaque atome X a, à courte distance, d_1, un voisin, les autres atomes X les plus proches étant bien plus éloignés, soit de d_2 (Figure121).

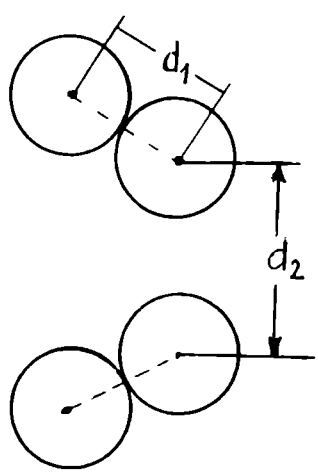


Figure 121. L'arrangement des atomes dans les molécules X_2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le tableau 20 on donne les distances intra et intermoléculaires pour les molécules des halogènes.

Tableau 20. Distances d_1 et d_2 pour les halogènes

Halogène	d_1 (Å)	d_2 (Å)
F	1,40	-
Cl	1,99	2,79
Br	2,28	3,30
I	2,70	3,54

C'est une structure dite "8-σ", où σ figure le nombre d'électrons de la couche externe donc le nombre de voisins à courte distance. Ici 8 –7 = 1.

Les métaux étant formés par des atomes identiques eux aussi adoptent comme les gaz rares, des structures compactes cfc ou hc.

Dans la figure 122 il y a la structure de l'iode. On peut la considérer comme dérivée de la structure cfc, l'abaissement de la symétrie correspond à la non sphéricité des molécules. Au sein de cette molécule la distance est de 2,70Å, tandis que entre deux atomes appartenant à deux molécules voisines la distance est 3,54 Å.

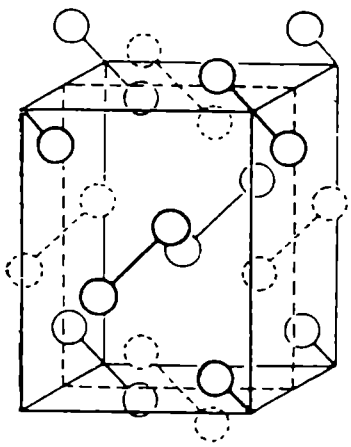


Figure 122. Maille élémentaire de l'I_2

Structures en couche ou feuilletées

Ce sont des structures où le phénomène de polarisation est assez important et l'arrangement tridimensionnel, comme est le cas de NaCl, devient bidimensionnel.

Le graphite est un exemple classique de ce type de structure. Il est formé comme le diamant, d'atomes de carbone, mais ils constituent des réseaux plans parallèles dans lesquels ils sont placés aux sommets des hexagones adjacents (Figure 123).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

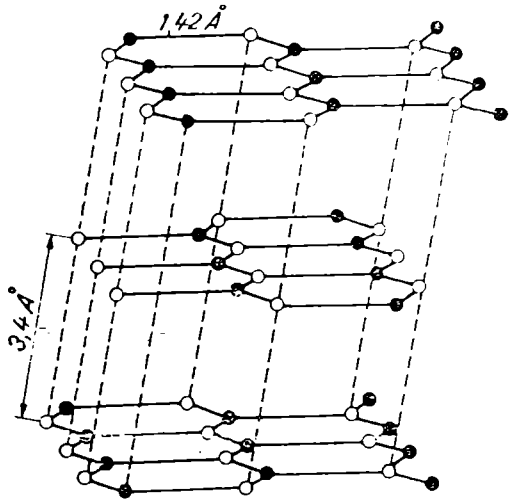


Figure 123. Maille élémentaire du graphite

Chacun n'est lié directement qu'à trois autres et chaque plan constitue un système non saturé conjugué dans lequel les doublets électroniques sont délocalisés. Les atomes d'un même plan sont liés fortement par covalence et proches les uns des autres (d = 1,4Å). Mais entre les plans la cohésion n'est assurée que par les forces de London et la distance est beaucoup plus grande (3,3 Å). Il en résulte que, contrairement au diamant, le graphite est tandre, car les plans d'atomes de carbone peuvent facilement glisser les uns sur les autres. C'est pour cela qu'on utilise le graphite pour faire des mines de crayon et comme lubrifiant sous forme de poudre additionnée à certaines huiles de graissage.

D'autre part, le graphite est conducteur d'électricité par suite de la présence des électrons libres, très mobiles. La conductibilité est 10^4 fois plus grande dans une direction parallèle aux plans d'atomes que dans une direction perpendiculaire; de même pour la compressibilité.

On peut considérer que le graphite se situe entre une structure covalente et une structure moléculaire, tandis que CdI_2, qu'on va discuter tout-de-suite, fait le passage d'une structure ionique à une structure moléculaire (Figure 124 a). Dans ce réseau il y a des polyèdres CdI_2 non symétriques où chaque ion I^- est entouré par trois ions de Cd^{2+}, tandis que chaque ion de Cd^{2+} est entouré par six ions I^-. L'iode a ainsi un arrangement hexagonal compact où les ions de cadmium occupent la moitié des sites octaédriques. La succession des couches est Cd I ICd I I Cd I I (Figure 124 b).

Entre les couches adhérentes d'iode existent des forces Van der Waals de telle manière que la néutralité du réseau est assurée par des couches triples I Cd I.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

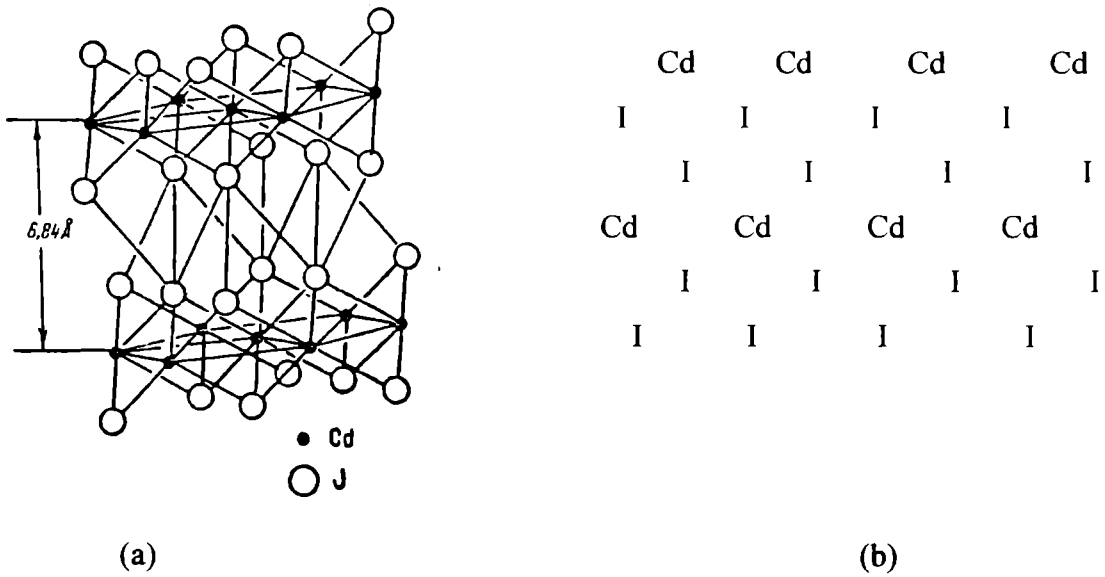


Figure 124. Maille élémentaire du CdI_2 (a) et la succession des couches (b)

L'arrangement dans $CdCl_2$ pour les ions Cl^- est cubique à faces centrées, les ions Cd^{2+} occupant la moitié des sites octaédriques. Dans ce type de réseau cristallisent les chlorures du type MCl_2 (M = Fe, Co, Ni, Mg, Zn, Mn).

Les hydroxydes de certains métaux divalents présentent aussi des réseaux en couches de types suivants:

-type brucite (système hexagonal): $M(OH)_2$ où M = Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Mn.

-type orthorhombique: $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$

Isomorphisme

Depuis 1772, Romé de l'Isle a observé que $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ (l'alun de potassium), introduit dans la solution de l'alun d'ammonium, continue à pousser, en résultant des cristaux de composition variable, mais identiques (des octaèdres). Cette ressemblance entre les cristaux des substances ayant des formules chimiques différentes a été observée par beaucoup de chercheurs. E. Mitscherlich (1819) a appelé ce phénomène *isomorphisme*.

On comprend par substances isomorphes celles qui cristallisent dans le même type de réseau cristallin, indépendamment de leur composition chimique.

Des substances comme: $CaCO_3$ (calcite) et $NaNO_3$ sont isomorphes sans être apparentées chimiquement.. De même pour $KMnO_4$, $KClO_4$ et KBF_4.

Il y a des substances ayant des formules chimiques similaires qui cristallisent parfois dans des formes cristallines différentes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les critères pour reconnaître l'isomorphisme sont: le même type de réseau, l'analogie des unités structurales (ions, molécules), l'augmentation orienté d'un cristal sur l'autre, formation des cristaux mixtes.

Les études cristallochimiques ont montré que les facteurs déterminants dans la choix du réseau cristallin sont *le rayon* et *les propriétés de polarisation* des particules.

Par exemple, dans les séries isomorphes de la calcite et de l'aragonite, le facteur le plus important n'est pas l'analogie chimique, mais les dimensions des cations.

Ainsi, dans la série trigonale (série de la calcite) les rayons varient entre 0,66Å (Mg^{2+}) et 0,99Å (Ca^{2+}), tandis que dans la série rhombique (série de l'aragonite) ils varient entre 0,99Å (Ca^{2+}) et 1,35Å (Ba^{2+}) (Tableau 21).

Cette ressemblence en ce qui concerne les dimensions des rayons ioniques fait possible, jusqu'à une certaine limite, le remplacement réciproque des ions dans leur édifice cristallin appartenant à la même série. C'est la condition pour obtenir *des cristaux mixtes.*

Ainsi, KBr et KCl dissous ensemble, dans n'importe quelle proportion, forment, par évaporation, des cristaux mixtes qui gardent les proportions initiales du mélange.

Tableau 21. Les séries isomorphes de la calcite et de l'aragonite

Série trigonale	Série rhombique
$MgCO_3$	$CaCO_3$
$ZnCO_3$	$SrCO_3$
$CoCO_3$	$PbCO_3$
$FeCO_3$	$BaCO_3$
$MnCO_3$	
$CaCO_3$	

Une autre condition qu'il faut respecter dans le cas des éléments qui se remplacent réciproquement dans une série isomorphe est que *les propriétés de polarisation soient semblables.* Par exemple, Cu^+ et Na^+ ne peuvent pas se substituer réciproquement dans leurs réseaux cristallins, à cause de leurs propriétés de polarisation différentes, bien qu'ils aient des rayons presque identiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Polymorphisme

On appelle polymorphisme la propriété d'une substance de cristalliser en deux ou en plusieures formes cristallines.

Par exemple, le carbone cristallise soit dans le système cubique (le diamant), soit dans le système hexagonal (le graphite). ZnS présente deux formes cristallines: la blende (système cubique) et la wurtzite (système hexagonal).

Il y a deux types de transformations polymorphes: transformation *monotrope* (réversible) et transformation *énantiotrope* (irréversible).

Dans le cas du $CaCO_3$, si on chauffe l'aragonite à 400^0C elle se transforme irréversiblement dans la calcite. En reffroidissant les cristaux de la calcite, ils ne se transforment plus dans l'aragonite. On dit que ces deux formes sont monotropes. De même pour le diamant et le graphite, où le dernier est la forme stable. On voit donc que, dans le cas d'une transformation monotrope, une forme est stable, de point de vue thermodynamique, à toute température, et les autres sont instables.

Dans une transformation énantiotrope chaque forme est stable dans un domaine bien défini de température. Deux formes passent réversiblement l'une dans l'autre à une température fixe, apellée point de transformation énantiotrope.

Par exemple, le soufre rhombique (la forme stable à basse température) passe à $95,4^0C$ en soufre monoclinique, la transformation étant réversible. Les deux formes cristallines du ZnS (blende et wurtzite) se trouvent aussi dans une relation d'énantiotropie: la blende passe en wurtzite à 1200^0C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

5.1. LA THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES MONOPHASÉS

En chimie, un des problèmes importants est la prévision de ce qui se passera lorsqu'on mettra en présence des substances déterminées, dans des conditions bien précisées (température, pression, etc).

La transformation au cours de laquelle un ensemble de substances, appelées *réactifs*, prises dans des conditions données, conduit à un ensemble de substances différentes, appelées *produits*, constitue une réaction chimique.

Au cours de cette transformation, il y a modification de l'organisation d'une partie des électrons assurant le lien entre les atomes voisins, par suite de la compétition qui existe entre ces atomes pour s'approprier ces électrons.

Il existe deux façons d'étudier les réactions chimiques:

La première consiste à déduire de mesures spectroscopiques, électriques et magnétiques la manière dont sont assemblés les atomes dans une molécule; c'est une approche microscopique.

À partir de ces résultats, la chimie quantique permet d'élaborer la structure électronique des molécules et ainsi de prévoir dans quelles conditions des liaisons pourront se rompre ou se former.

Une autre manière d'étudier les réactions chimiques consiste à expérimenter avec un grande nombre de molécules afin de pouvoir observer les transformations de la matière. Il s'agit d'une approche macroscopique qui constitue l'objet de la *thermodynamique chimique.*

On étudie ainsi, à l'aide des principes de la thermodynamique:

-les formes des énergie associées à la réaction chimique et

-les conditions dans lesquelles une réactions chimique peut se produire spontanément.

Enfin, l'étude d'une réaction chimique peut être complétée par la cinétique chimique qui permet, à partir de la mesure des vitesses de réaction, d'imaginer les différentes étapes qui conduisent des réactifs aux produits de la réaction.

Système thermodynamique.

En thermochimie il est utile de séparer l'univers en deux parties: l'objet de notre étude qui constitue *le système* proprement dit et le reste de l'univers qui constitue l'extérieur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut matérialiser par une frontière la séparation entre le système (noté S, en général) et l'extérieur (noté E) (Figure 125).

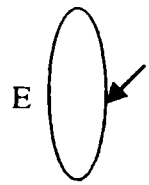


Figure 125. Un système S et son environnement E

On peut ainsi définir le système par un ensemble matériel contenu à l'intérieur d'une ou plusieurs surfaces fermées qui peuvent éventuellement se déformer.

Lorsqu'un systéme se transforme, il peut changer de l'énergie ou de la matière avec son environnement.

Un *système isolé* est un système qui n'échange rien (donc aucune énergie) avec l'extérieur.

Un *système adiabatique* est un système thermiquement isolé; il n'échange pas de chaleur (pas d'énergie calorifique) avec l'extérieur.

Un *système fermé* est un système qui n'échange pas de matiére avec l'extérieur. Il en résulte que si ce système se transforme, sa masse totale reste constante tout au long de la transformation.

Un *système ouvert* est un système qui échange de la matière avec l'extérieur.

Un système peut être *monophasé ou polyphasé* lorsqu'il est formé d'une ou plusieurs phases.

On appelle *phase* une région de l'espace d'un système matériel où toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Énergie totale d'un système thermodinamique

Un système a une énergie E (énergie totale) qui peut exister sous différentes formes:

- énergie potentielle E_p, qui ne correspond qu'aux seuls champs de forces d'origine externe au système;
- énergie cinétique E_c, qui se manifeste lorsque le centre d'inertie du système se déplace à une vitesse non nulle;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- énergie interne U, qui contient toutes les contributions à l'énergie totale provenant de champ de forces internes du système et aussi de la vitesse des particules individuelles faisant partie du système, par rapport au centre d'inertie du systéme. L'énergie interne est donc l'ensemble de l'énergie, autre que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Ainsi, on écrit que l'énergie d'un système est la somme de trois termes:

$$E = E_p + E_c + U \qquad (313)$$

où E_p, E_c et E étant des grandeurs extensives, U est aussi une grandeur d'état extensive.

Convention de signe concernant l'énergie

On affecte du signe (+) l'énergie reçue par le système au cours d'une transformation et du signe (-), l'énergie perdue par le système au cours d'une transformation.

Notion de température. Équilibre thermique

Parmi toutes les variables d'état qui décrivent un système thermodynamique, la température joue un rôle particulièrement important; elle permet de définir la notion *d'équilibre thermique*. On dit que un système est dans un équilibre thermique si sa température est uniforme et ne varie pas avec le temps. Cette définition constitue *le principe zéro* de la thermodynamique.

Plus généralement, on dira qu'un système est en équilibre thermodynamique:

-s'il est en équilibre thermique;

-s'il est en équilibre mécanique (il n'existe pas de forces non compensées à l'intérieur du système ou entre le système et son environnement).

-s'il est en équilibre chimique.

État d'équilibre. Variables d'état. Fonctions d'état.

L'état d'équilibre d'un système peut être décrit par un certain nombre de grandeurs physiques (température, T, pression p, volume V, quantités n de substances qui les constituent) qu'on appelle *variables d'état.*

Dans la pratique on se contente de préciser la valeur de variables d'état choisies en nombre nécessaire et suffisant pour qu'il soit théoriquement possible de calculer à partir d'elles n'importe quelle propriété macroscopique du système.

Les variables d'état p, T, V et n d'un systéme sont liées les unes aux autres par une relation qu'on appelle *équation d'état.* À partir de ces variables d'état, on peut atteindre certaines grandeurs caractéristiques de l'état d'un système, appelées *fonctions d'état.* Par définition, on appelle fonction d'état, une fonction (au sens mathématique du terme), des

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

variables d'état. L'énergie interne du systéme U, l'entalpie H, l'entropie S, sont des fonctions d'état.

Grandeurs intensives et grandeurs extensives

On appelle *grandeur extensive* une grandeur de degré 1 par rapport à la quantité de matière m, qui constitue le système. C'est ainsi que la masse m, le volume V, l'énergie totale E, l'énergie interne U, sont des grandeurs extensives.

On appelle *grandeur intensive* une grandeur de degré 0 par rapport à la quantité de matière. Elle est indépendante de cette quantité.

Premier principe de la thermodinamique

Transformations adiabatiques. Toutes les expériences effectuées montrent que le travail W_{ad} conduisant un système fermé thermiquement isolé (appelé système fermé adiabatique) d'un état initial (I) à un état final (F) ne dépend pas de la façon de passage de l'un à l'autre; il ne dépend que de ces états, eux mêmes connus à partir de la connaissance d'un ensemble de variables d'état indépendantes, Σ_I (pour l'état initial) et Σ_F (pour l'état final):

$$W_{ad} = f(\Sigma_I \Sigma_F) \tag{314}$$

Passer par un état intermédiare caractérisé par un ensemble Σ_{IN} des variables d'état, ne change pas la valeur de W_{ad}, donc:

$$W_{ad} = f(\Sigma_I, \Sigma_{IN}) + f(\Sigma_{IN}, \Sigma_F) \tag{315}$$

et

$$f(\Sigma_I, \Sigma_F) = f(\Sigma_{I,IN}) + f(\Sigma_{IN,F}) \tag{316}$$

relation qui ne peut être satisfaite dans toute sa généralité que si l'on a à la fois:

$$\begin{aligned} f(\Sigma_I, \Sigma_F) &= E(\Sigma_F) - E(\Sigma_I) \\ f(\Sigma_I, \Sigma_{IN}) &= E(\Sigma_{IN}) - E(\Sigma_I) \\ f(\Sigma_{IN}, \Sigma_F) &= E(\Sigma_F) - E(\Sigma_{IN}) \end{aligned} \tag{317}$$

ce qui permet d'écrire:

$$W_{ad} = E(\Sigma_F) - E(\Sigma_I) = \Delta E \tag{318}$$

La fonction E est appelée énergie; elle a une valeur pour chaque ensemble Σ des variables d'état; c'est une fonction d'état: $\Delta E = W_{ad}$

Pour une transformation adiabatique, on peut donc écrire:

$$\Delta E - W_{ad} = 0 \tag{319}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si l'on envisage une transformation ne mettant en jeu ni variation d'énergie cinétique, ni variation d'énergie potentielle, il vient:

$$\Delta E = \Delta U = W_{ad} \qquad (320)$$

Transformations non-adiabatiques. Si la transformation n'est pas conduite de manière adiabatique, une quantité de chaleur sera changée avec l'extérieur et la relation 320 ne sera plus vérifiée. On constate expérimentalement que:

$$Q = \Delta E - W \qquad (321)$$

L'expression générale de la variation d'énergie accompagnant la transformation, s'écrit donc: $$\Delta E = Q + W \qquad (322)$$

qui traduit *le premier principe de la thermodynamique.*

Si l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système ne varient pas, on peut écrire:

$$\Delta U = Q + W \qquad (323)$$

Pour une transformation infinitésimale (ou transformation élémentaire), la fonction énergie E (ou énergie interne U) varie d'une quantité infinitésimale dE (ou dU) et on écrit:

$$dU = \delta Q + \delta W \qquad (324)$$

réservant le symbole *d* pour désigner la différentielle totale d'une fonction d'état et le symbole δ pour désigner une variation infinitésimale d'une quantité qui n'est pas fonction d'état.

Le premier principe de la thermodynamique traduit donc le fait expérimental que l'énergie d'un systéme fermé quelconque augmente du travail et de la chaleur qu'il reçoit, s'il reçoit. Il précise le fait que cette augmentation d'énergie ne dépend pas de la nature de la transformation mise en jeu, du chemin suivi, du mécanisme réactionnel, s'il s'agit d'une réaction chimique, mais seulement des états initial et final, alors qu'il ne dit rien de tel pour la chaleur et le travail pris séparément. Pour deux chemins différents 1 et 2 (Figure 126), la variation de l'énergie interne ΔU est la même et l'on peut écrire:

$$\Delta U = Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2 \qquad (325)$$

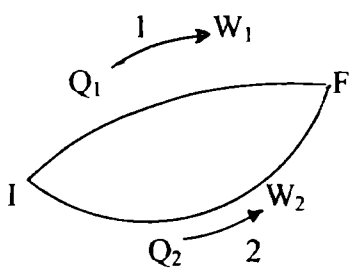


Figure 126. Schéma de la transformation I→F selon deux mécanismes différents

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

À l'aide d'un cycle qui emprunterait le mécanisme 1 pour aller de l'état I à l'état final F, puis le mécanisme 2 opposé du premier pour retourner de l'état F à l'état I, on peut imaginer une transformation qui laisserait le système intact alors qu'il aurait échangé avec l'extérieur une certaine quantité de chaleur, Q_1-Q_2 = Q et une certaine quantité de travail W_1-W_2 =W. Au total, la variation de l'énergie accompagnant une transformation cyclique étant nulle, on peut écrire:Q = -W (326)

L'équation 326 montre que la chaleur et le travail sont de signes contraires pour toute transformation cyclique fermée: lorsque la chaleur est fournie au système (Q>0), le système cède du travail (W<0) et inversement.

Ainsi, le premier principe de la thermodynamique exprime *l'équivalence entre le travail fourni et la chaleur reçue ou entre la chaleur fournie et le travail reçu* autrement dit que l'on peut effectivement transformer de la chaleur en travail et inversement.

Conséquences du premier principe de la thermodynamique

1. Loi de Meyer. L'énergie interne U dépend de la pression p, du volume V et de la température T. Pour un gaz parfait, ces variables sont liées par l'équation d'état: pV = nRT, à l'aide de laquelle on peut éliminer une variable. On peut ainsi exprimer l'énergie par: U = U(p,V); U = U(V,T) et U = U(p,T). On peut alors écrire pour U = U(V,T):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (327)$$

On suppose qu'une mole de gaz parfait reçoit une quantité de chaleur δQ:

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + pdV \qquad (328)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (329)$$

Si V = constant, dV = 0 et la relation 329 devient:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \qquad (330)$$

Par définition, on appelle *capacité calorifique (C)* d'un système ou d'une substance, la limite du rapport Q/ΔT lorsque ΔT tend vers 0 en suivant un chemin parfaitement défini:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} (Q/\Delta T) = \frac{\delta Q}{\delta T} \qquad (331)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si la chaleur est apportée à un système dont on impose le volume pendant cet apport (V = constant), on définit *une capacité calorifique à volume constant:*

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (332)$$

Revenons à la relation 329 que l'on peut écrire:

$$\delta Q = dU - \delta W = dU + d(pV) - Vdp \qquad (333)$$

Si la pression est constante, dp = 0 et on écrit:

$$\delta Q = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH \qquad (334)$$

U, p et V sont des grandeurs d'état; (U + pV) est donc une grandeur d'état que l'on note H et qui est appelée *enthalpie* : $H = U + pV$ (335)

H est une grandeur extensive, comme U et pV.

Si on divise la relation 334 par dT, on obtient *la capacité calorifique à pression constante,* C_p:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{dT}\right)_p \qquad (336)$$

En divisant la relation 329 par dT, on obtient:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \frac{dV}{dT} + p\frac{dV}{dT} + C_V \qquad (337)$$

ou

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT} \qquad (338)$$

Pour une mole de gaz parfait, pV = RT et : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$.

Alors:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{R}{p} \qquad (339)$$

Pour un gaz parfait, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (relation de Gay-Lussac) et la dernière relation devient: $C_p - C_V = R$, appelée *la relation de Meyer.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Travail de compression (ou de détente) d'un gaz

En mécanique, on définit le travail W d'une force comme le produit scalaire du vecteur force F par le vecteur déplacement *l*, défini lui-même comme le déplacement du point d'application de la force en question:

$$W = F.l \tag{340}$$

2a. Travail de compression ou de détente isotherme d'un gaz parfait

Emprisonnons une certaine quantité de gaz dans un cylindre de section circulaire (A_s étant la surface de la section), de volume V, sous une pression p, muni d'un piston pouvant se déplacer selon l'axe du cylindre que nous appelerons axe des x. La force qu'exerce le gaz sur la face interne du piston a pour norme:

$$\|F_{int}\| = A_s.p \tag{341}$$

Si l'on applique sur le piston une force extérieure F_{ext} de norme infiniment proche de celle de F_{int}, mais de direction opposée, que nous écrivons:

$$F_{ext} = -F_{int} - dF \tag{342}$$

le travail effectué pour un déplacement dx du piston sera égal à:

$$\delta W = F_{ext}.dx \quad \text{ou} \quad \delta W = -(F_{int} + dF)dx = -F_{int}.dx - dFdx \tag{343}$$

Parce que dFdx est un infinement petit du second ordre, donc négligeable devant $F_{int}.dx$, la relation (343) devient:

$$\delta W = -p.A_s.dx = -p.dV \tag{344}$$

Cette relation est valable quelle que soit la forme du V. Lorsque le volume varie de V_1 à V_2, le travail devient:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{345}$$

ou

$$W = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{p_1}{p_2} = RT\ln\frac{c_1}{c_2} \tag{346}$$

(c_1 et c_2 étant les concentrations).

2b. La compression et la détente adiabatique d'un gaz parfait

Au cours d'une transformation adiabatique, le système ne change pas de chaleur avec l'extérieur, donc $\delta Q = 0$. On peut alors écrire: $dU - \delta W = 0$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{347}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On sait que $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ et la relation (347) devient:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + pdV = 0 \qquad (348)$$

On remplace p = RT/V et $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$. On a alors:

$$C_V dT + RT\frac{dV}{V} = 0 \quad \text{soit} \quad C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} = 0 \qquad (349)$$

Conformément à la relation de Meyer, $C_p - C_V = R$, et on peut écrire:

$$C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V)\frac{dV}{V} = 0 \qquad (350)$$

En divisant la dernière relation par C_V et en intégrant, on obtient:

$$\int \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right)\int \frac{dV}{V} = \ln T + \left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right)\ln V = \ln const. \qquad (351)$$

ou $$\ln T.V^{\left(\frac{C_p}{C_V}-1\right)} = \ln const.\,; \quad TV^{\left(\frac{C_p}{C_V}-1\right)} = const. \qquad (352)$$

Si on note $\gamma = C_p/C_V$ et en sachant que T = pV/R, la relation (352) devient:

$$pV^{\gamma} = const. \qquad (353)$$

ce qui représente *l'équation de Poisson.*

La thermochimie

La thermochimie étudie les échanges de chaleur qui accompagnent les réactions chimiques. Ce n'est que l'application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques.

Toutes les grandeurs ici introduites sont déterminées soit directement, soit indirectement à partir des données disponibles dans "les tables thermodynamiques".

1. Chaleur de réaction

Les échanges d'énergie qui se produisent à l'occasion des réactions chimiques peuvent prendre diverses formes: chaleur, travail mécanique, travail électrique, rayonnement. Les deux dernières formes correspondent à des cas particuliers, faisant l'objet de l'électrochimie, respectivement de la photochimie. Le travail produit par les variations du volume n'est le plus

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

souvant (sauf dans les moteurs à combustion interne) pas récupéré; c'est le cas pour les réactions qui s'effectuent à l'air libre.

La connaissance des chaleurs de réaction présente un double intérêt. Sur le plan théorique, elle est nécessaire au calcul à priori des constantes d'équilibre et à la prévision des états finals des réactions irréversibles. Sur le plan pratique, elle présente de l'importance dans de nombreux domaines: génie chimique (calcul des installations industrielles), pouvoir calorifique des combustibles, valeur énergétique des aliments.

Les réactions chimiques s'effectuent pratiquement dans deux conditions:

-soit à volume constant si elles sont réalisées dans un réacteur clos (autoclave) ou tout simplement si le volume des produits est le même que le volume des réactifs (réactions entre solides et/ou liquides de masses volumiques peu différentes, réactions entre gaz sans variation du nombre total de molécules);

-soit à pression constante lorsqu'elles sont réalisées dans un réacteur fonctionnant à la pression atmosphérique.

Nous sommes donc amenés à considérer deux chaleurs de réaction:

-Q_V, la chaleur de réaction à volume constant, égale à la variation d'énergie interne ΔU;

-Q_p, la chaleur de réaction à pression constante, égale à la variation de l'enthalpie ΔH.

L'expérience permet seulement de déterminer les variations d'énergie ou d'enthalpie d'un systhème et non pas les valeurs absolues de ces grandeurs. Usuellement, ces deux chaleurs de réaction ne sont différentes que si des gaz participent à la réaction et elles sont liées (si les gaz sont parfaits) par la relation connue: $Qp = Q_V + \Delta nRT$ (354)

C'est généralement ΔH qu'on utilise, car cela correspond aux conditions de réaction les plus courantes.

L'enthalpie de réaction s'indique à la suite de l'équation d'une réaction chimique, avec la convention de signe habituelle: $\Delta H < 0$, pour une réaction exothermique;

$\Delta H > 0$, pour une réaction endothermique.

Pour les solides et les liquides, ΔV à pression constante est si petit, que le produit $p\Delta V$ de la relation $\Delta U = \Delta H - p\Delta V$ est négligeable et ΔU ne diffère pas de ΔH.

Pour les gaz, où on écrit $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$ (Δn étant la variation du nombre de moles), il y a plusieures situations:

a) $\Delta n > 0$ $\Delta H > \Delta U$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $\Delta n = 0 \quad \Delta H = \Delta U$;

c) $\Delta n < 0 \quad \Delta H < \Delta U$.

Exemples: $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta U = \Delta H = -393,5$ kJ/mol

$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -285,8$ kJ/mol

Dans le deuxième cas, $\Delta n = -1,5$; $\Delta U = \Delta H + 1,5RT = -282,1$ kJ/mol. Si on obtient de l'eau à l'état de vapeur, $\Delta n = 0,5$ et ΔU aura une autre valeur.

On voit donc que les enthalpies de réaction n'ont de sinification qu'en fonction d'un certain nombre de conventions ou de conditions:

-L'enthalpie de réaction correspond à des quantités déterminées de réactifs consommés, ou de produits formés. Ces quantités sont celles qui figurent dans l'équation à laquelle est associée une enthalpie de réaction.

-Si la réaction est irréversible, il s'agit de l'enthalpie de la réaction effectuée dans un sens déterminé, généralement de gauche à droite par rapport à l'écriture de l'équation. L'enthalpie de la réaction inverse est égale en valeur absolue, mais de signe opposé.

-L'état physique des réactifs et des produits de réaction est celui qui est indiqué dans l'équation.

-La température à laquelle la réaction est effectuée n'est pas quelconque. Elle est 298 K si aucune indication n'est donnée, la température étant indiquée dans le cas contraire.

Pour rendre compatibles dans les calculs thermodynamiques les enthalpies de réaction, on a "standardisé" leur définition; les tables donnent les valeurs des *enthalpies de réaction standard.* Ce sont les valeurs qu'elles ont lorsque les réactifs et les produits sont considérés dans l'état standard, c'est-à-dire à l'état de corps purs non mélangés, pris dans leur état physique le plus stable (pour les solides, leur forme cristalline la plus stable tandis que les gaz sont pris sous une pression de 1 atmosphère et à la température de 298 K).

2. Chaleur ou enthalpie standard de formation

L'enthalpie standard de formation d'un corps composé est l'enthalpie de la réaction par laquelle il s'en forme une mole dans l'état standard, à partir de corps simples exclusivement, pris dans l'état standard. Son symbole est ΔH_f^0. Par définition, l'enthalpie de formation des corps simples dans l'état standard, est égale à zéro.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La réaction directe d'obtention d'une substance peut ne pas être effectivement réalisable. Elle constitue néanmoins la référence et son enthalpie doit alors être déterminée indirectement, mais les calculs utilisent toujours des données expérimentales.

La mesure directe de l'enthalpie de réaction peut être effectuée par calorimétrie.

Le principe de la mesure expérimentale des chaleurs de réaction par calorimétrie est la suivante: on effectue la réaction, avec des quantités connues de réactifs, dans un dispositif isolé thermiquement de l'extérieur aussi parfaitement que possible (calorimètre, figure 127). Dans ces conditions, la totalité de la chaleur dégagée ou absorbée dans la réaction est utilisée à élever ou à abaisser la température du système.

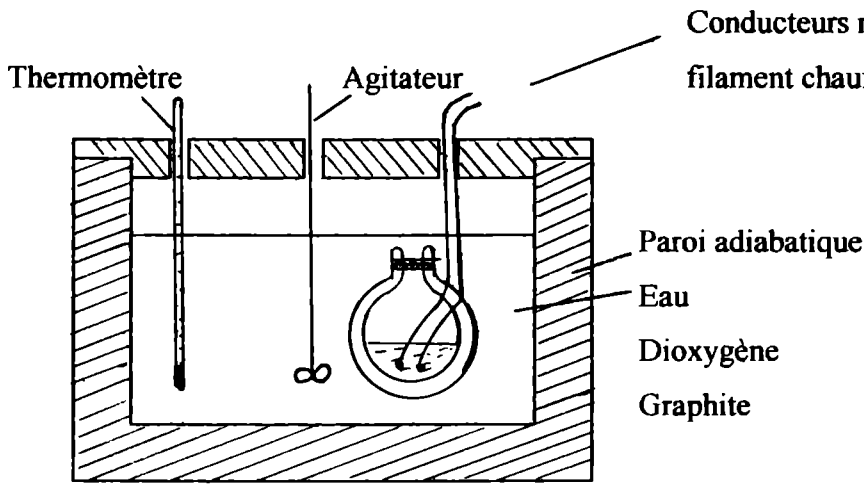


Figure 127. Schéma d'une "bombe calorifique"

La quantité de chaleur Q peut se calculer à partir de la valeur observée de ΔT, par une relation de la forme: $Q = m.c.\Delta T$.

Il y a relativement peu de réactions dont on puisse déterminer de cette façon la chaleur de réaction. Les mesures exigent plusieurs conditions, entre autres:

-la réaction doit être suffisament rapide, sinon les déperditions de chaleur deviennent importantes;

-ele doit être complète, sinon on ne connaît pas la quantité exacte des réactifs qui a réagi;

-elle ne doit pas être associée à des réactions "parasites".

D'après le type de réaction, il y a plusieurs chaleurs de réaction: de combustion, de dissolution, de neutralisation.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La chaleur de réaction est égale à la différence entre la somme des chaleurs de formation standard des produits de réaction et la somme des chaleurs de formation standard des réactifs: $$\Delta H = \sum \Delta H_{produits} - \sum \Delta H_{réactifs} \quad (355)$$

Les lois de la thermochimie

1.Loi de Lavoisier et Laplace

Imaginons un système fermé quelconque en état initial I et faisons lui subir une transformation cyclique qui le ramène à son état initial après avoir être passé par un état intermédiaire IN (Figure 128).

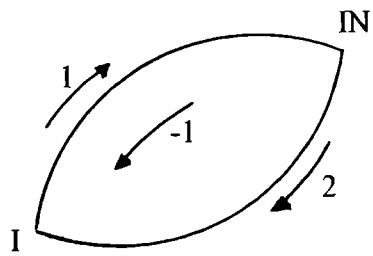


Figure 128. Transformation cyclique

Cette transformation cyclique peut être réalisée de deux manières differentes: dans le premier cas, on passe par les trajets numérotés 1 et 2 successivement; dans le second cas, on passe par les trajets 1 et –1, ce dernier étant exactement le trajet 1 parcouru en sens opposé.

Dans le premier cas, la variation d'énergie interne totale du système accompagnant la transformation est égale à:

$$\Delta E = \Delta_1 E + \Delta_2 E = E(\Sigma_{IN}) - E(\Sigma_I) + E(\Sigma_I) - E(\Sigma_{IN}) = 0 \quad (356)$$

Dans le second cas, la variation d'énergie interne totale est égale à:

$$\Delta E = \Delta_1 E + \Delta_{-1} E = E(\Sigma_{IN}) - E(\Sigma_I) + E(\Sigma_I) - E(\Sigma_{IN}) = 0 \quad (357)$$

On aboutit au résultat suivant: $\Delta_1 E = -\Delta_{-1} E$ ce qui signifie que la variation d'énergie accompagnant une transformation effectuée selon un processus donné (1) est la même, mais de signe contraire, que celle de la transfomation exactement opposée (-1). C'est *la loi de Lavoisier et Laplace,* énoncée en 1780 à partir de considérations expérimentales.

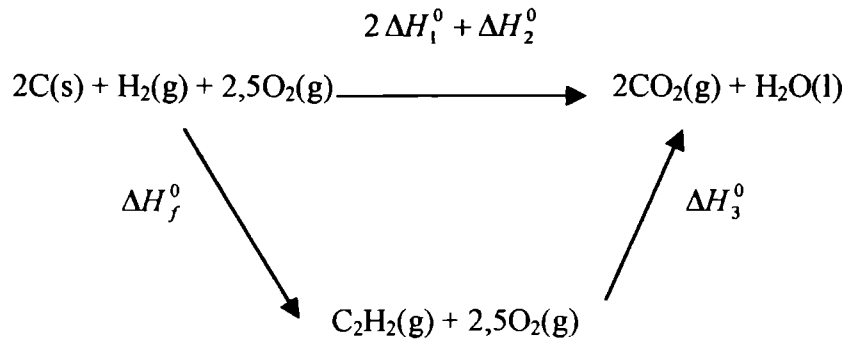
2.Loi de Hess

L'enthalpie d'une réaction est égale à la somme algébrique des enthalpies de formation des produits P de la réaction et des enthalpies de formation des réactifs R: $\Delta_1 E = -\Delta_2 E$. Associée aux résultats précédent, conduit à: $\Delta_2 E = \Delta_{-1} E$ ce qui signifie que la variation

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'énergie interne accompagnant une transformation conduisant un système d'un état à un autre ne dépend pas de la manière dont la transformation est menée: elle ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement des états initial et final du système.

Par exemple: On peut déterminer l'enthalpie standard de formation de l'acétylène, C_2H_2, connaissant les chaleurs de combustion (mesurables) du C ($\Delta H_1^0 = -393{,}5 kJ.mol^{-1}$), de l'$H_2$ ($\Delta H_2^0 = -285{,}2 kJ.mol^{-1}$) et de l'$C_2H_2$ ($\Delta H_3^0 = -1300 kJ.mol^{-1}$). On peut en effet mettre en parallèle la combustion directe de 2 moles de carbone et une mole de H_2, et une transformation indirecte comportant en préalable la formation d'une mole d'acétylène, ensuite soumise à la combustion:



On peut écrire:

$2\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = \Delta H_f^0 + \Delta H_3^0$ d'où $\Delta H_f^0 = 2\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_3^0$; $\Delta H_f^0 = 227{,}2 kJ.mol^{-1}$

Une autre façon très analogue consiste à combiner algébriquement les équations des réactions dont on connaît l'enthalpie, de façon à retrouver l'équation dont l'enthalpie est inconnue. Cette enthalpie est obtenue en combinant les enthalpies connues de la même manière que les équations correspondantes.

Par exemple: Soit à calculer l'enthalpie standard ΔH_R^0 de la réaction de synthèse du méthanol: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$, en connaissant les enthalpies de combustion du méthanol (ΔH_1^0 = -638 kJ.mol^{-1}), du dihydrogène ($\Delta H_2^0 = -285{,}8 kJ.mol^{-1}$) et du monoxyde du carbone ($\Delta H_3^0 = -283 kJ.mol^{-1}$). On peut retrouver l'équation de la réaction proposée, en additionnant "membre à membre" les trois équations de combustion, après avoir "inversé" la première et multiplié par deux la deuxième:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	$CO_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow CH_3OH(l) + 3/2O_2(g)$	$-\Delta H_1^0$
x 2	$[H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)]$	$2\Delta H_2^0$
	$CO(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	ΔH_3^0
	$2H_2(g) + CO(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$	$\Delta H_R^0 = -216{,}6 kJ.mol^{-1}$

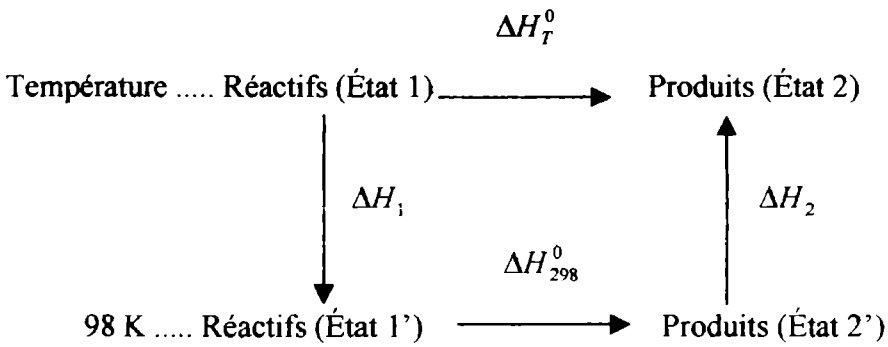
3.Loi de Berthelot

Tout système non soumis à l'influence d'une énergie étrangère, tend à produire le système de corps qui dégage le plus de chaleur.

L'effet de la température

Les enthalpies sont dépendantes de la température à laquelle la réaction est effectuée. Elles sont, en conséquence, définies pour une température donnée, généralement 298 K, et on peut avoir besoin d'en connaître la valeur pour une autre température de réaction.

Pour mettre en relation deux enthalpies de réaction correspondant à deux températures différentes, par exemple 298 K et une autre température T, on peut construire un diagramme de Hess:



Pour passer de l'état 1 à l'état 2, il y a deux possibilités:

a.Faire la réaction à la température T; la variation d'enthalpie est ΔH_T^0.

b.Décrire un parcours en trois étapes: faire passer la température des réactifs de T à 298 K (étape 1→1', ΔH_1), puis faire la réaction à 298 K (étape 1'→ 2', ΔH_{298}^0), et enfin ramener la température des produits de 298 K à T (étape 2'→ 2; ΔH_2).

La variation totale d'enthalpie est la même dans les deux cas (Loi de Hess). Donc:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_1 + \Delta H_2 \qquad (358)$$

Les quantités de chaleur ΔH_1 et ΔH_2 sont égales à une somme de termes de la forme n.C.ΔT, correspondant chacun à l'un des constituants du système dans l'état initial ou dans l'état final. Elles sont de signe contraire et, si $|\Delta H_1| = |\Delta H_2|$ leur somme est nulle. Mais, en général, elles sont différentes car les chaleurs molaires des réactifs ne sont pas égales à celles des produits. Il ne faut donc pas la même quantité de chaleur pour faire varier de ΔT la température des réactifs et celle des produits.

Si la réaction est de la forme: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$ et, $C_{p(A)}$, $C_{p(B)}$ étant les chaleurs molaires à pression constante de A et de B, ΔH_1 vaut:

$\Delta H_1 = \nu_A.C_{p(A)}(298 - T) + \nu_B.C_{p(B)}(298 - T) = [\nu_A.C_{p(A)} + \nu_B.C_{p(B)}].(298 - T)$; de même ΔH_2 vaut:

$\Delta H_2 = \nu_C.C_{p(C)}(T - 298) + \nu_D.C_{p(D)}(T - 298) = [\nu_C.C_{p(C)} + \nu_D.C_{p(D)}].(T - 298)$ et par suite:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{298}^0 + \left[\nu_C.C_{p(C)} + \nu_D.C_{p(D)} - \left(\nu_A.C_{p(A)} + \nu_B.C_{p(B)} \right) \right](T - 298)$$

Ce résultat peut être résumé et généralisé sous forme:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \left[\Sigma \nu_i.C_{p(i)}(\text{Pr}oduits) - \Sigma \nu_j.C_{p(j)}(Réactifs)\right](T_2 - T_1) \qquad (359)$$

Au cours des étapes 1→1' et 2'→ 2 il peut se produire des changements d'état (fusion, vaporisation, condensation etc). Il faut alors ajouter aux termes ΔH_1 et/ou ΔH_2 les chaleurs latentes de changement d'état correspondantes avec les signes convenables (négatif dans ΔH_1 et positif dans ΔH_2, si T>298K).

Dans le calcul précédent, il a été implicitement supposé que les chaleurs molaires C_p sont indépendantes de la température. C'est une approximation qui ne peut être faite que si l'intervalle de température est petit. Les chaleurs molaires sont en fait des fonctions de la température et un calcul exact exige une intégration. Par exemple:

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{T} \nu_A.C_{p(A)}(T).dT + \int_{298}^{T} \nu_B.C_{p(B)}(T).dT \qquad (360)$$

Cette relation est connue sous le nom de *l'équation de Kirchoff.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les enthalpies de liaison

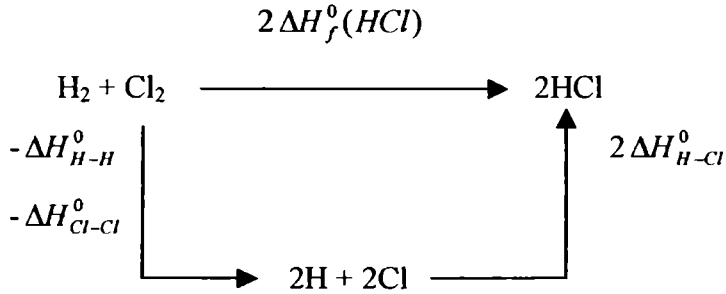
L'enthalpie de liaison est définie comme la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés à l'état gazeux sous une atmosphère. Elle se réfère à la formation d'une mole de liaisons, à partir d'une mole de chacun des deux atomes qui se lient. Elle est toujours négative, car la formation d'une liaison est toujours exothermique.

Par exemple: l'énergie de la liaison H-Cl est l'enthalpie de la réaction :

$$H(g) + Cl(g) = HCl(g) \qquad \Delta H^0_{H-Cl} = -431 kJ.mol^{-1}$$

Elle est différente de l'enthalpie standard de formation de HCl qui est définie par rapport aux corps simples H_2 et Cl_2 ($\Delta H^0_f(HCl)$ = -92,3 kJ.mol^{-1}).

Le diagramme suivant associe les deux façons de passer de (H_2+Cl_2) à (2HCl) et situe l'une par rapport à l'autre ces deux enthalpies ainsi que les enthalpies de liaison H-H et Cl-Cl:



La loi de Hess permet d'affirmer que:

$$2\Delta H^0_f(HCl) = 2\Delta H^0_{H-Cl} - (\Delta H^0_{H-H} + \Delta H^0_{Cl-Cl}) \qquad (361)$$

et les valeurs numériques vérifient bien cette relation:

$$2(-92,3) = 2(-431) + 436 + 242$$

On peut toujours décomposer une réaction chimique en deux étapes: la première comporte la rupture de toutes les liaisons des réactifs et la seconde, la formation de toutes les liaisons des produits à partir des atomes obtenus. La généralisation de la relation (361) à une réaction quelconque conduit à une nouvelle expression de l'enthalpie de réaction ΔH^0_R:

$$\Delta H^0_R = \Sigma\Delta H^0 (\text{ liaisons formées}) - \Sigma\Delta H^0 (\text{liaisons rompues}) \qquad (362)$$

Cette relation permet de calculer ΔH^0_R si l'on connait les enthalpies de toutes les liaisons rompues et formées, ou de calculer une enthalpie de liaison si l'on connait les autres et ΔH^0_R.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toutes les liaisons formées ou rompues doivent être prises en compte, même celles des corps simples figurant parmi les réactifs ou produits. Il faut aussi tenir compte que la référence est constituée par les atomes à l'état gazeux.

La connaissance des l'enthalpies de liaison apporte indirectement des informations utiles sur la stabilité et la structure des molécules. Les différences qui apparaissent entre les valeurs théoriques et celles expérimentales, traduisent une stabilité plus ou moins grande que prévue.

Pour les composés ioniques, on ne peut plus parler de liaisons, ni de molécules. Mais le réseau cristallin qu'ils constituent à l'état solide possède une énergie de cohésion, appelée *énergie réticulaire* (Voir "Liaison ionique").

En effet, pour déterminer cette énergie indirectement, on fait intervenir un diagramme de Hess que l'on appelle, dans ce cas, cycle de Haber-Born.

Le second principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique nous apprend que l'on peut effectivement transformer de la chaleur en travail et inversement, du travail en chaleur.

Mais, il y a deux problèmes que le premier principe laisse sans réponse:

1.Peut-on transformer en travail toute chaleur fournie à un système? Peut-on transformer en chaleur tout le travail fourni à un système? En d'autres termes, peut-on faire totalement l'une ou l'autre de ces transformations?

2.Le premier principe n'interdit pas d'admettre que si une transformation est envisageable ($Q<0$, $W>0$, par exemple), la transformation inverse l'est également ($Q>0$, $W<0$). Changer les signes de Q et de W conserve en effet l'égalité $Q = -W$, pour une transformation cyclique.

Le premier principe ne permet donc pas de prévoir qu'une réaction chimique puisse se faire spontanément dans un sens déterminé et non dans le sens contraire.

Les réponses à ces deux questions sont données par *le second principe de la thermodynamique*.

Présentation phénoménologique du second principe

Ce principe a été formulé, pour la première fois, par Sadi Carnot en 1824, en généralisant les conclusions tirées de l'étude d'une transformation cyclique à laquelle est soumise une mole de gaz parfait *(cycle de Carnot)*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soit une mole de gaz parfait qui subit deux transformations isothermes AB et CD et deux transformations adiabatiques B C et DA (Figure 129).

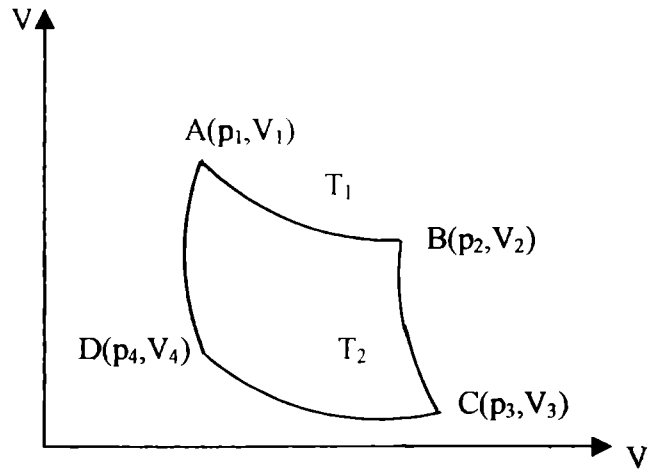


Figure 129. Cycle Carnot

La transformation AB est une détente isotherme, le gaz a reçu la chaleur Q_1 et a produit le travail W_1:

$$Q_1 = -W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{363}$$

Lors de la transformation adiabatique BC, le système produit le travail W_j' en consommant de son énergie interne:

$$\Delta U_1 = W_1' = C_v(T_2 - T_1) \tag{364}$$

Lors de la compression isotherme CD, le système reçoit le travail W_2 et la chaleur $-Q_2$ sera cedée:

$$-Q_2 = W_2 = RT \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{365}$$

Le travail reçu lors de la transformation adiabatique DA est égale à:

$$\Delta U_2 = W_2' = C_v(T_2 - T_1) \tag{366}$$

Pour la transformation BC, on peut écrire:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \tag{367}$$

et pour la transformation AD :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \tag{368}$$

Le rapport de ces deux relations conduit à:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \text{ou} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{369}$$

La différence entre la chaleur reçue par le système et la chaleur cédée représente la chaleur transformée en travail:

$$Q_1 - (-Q_2) = -W = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4} \tag{370}$$

ou

$$-W = R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} = Q_1 + Q_2 \tag{371}$$

Le rendement du cycle Carnot sera égale à:

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_{11}} = \frac{R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{372}$$

On peut alors écrire:

$$\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_2}{Q_1} = 0 \tag{373}$$

En admettant que toute transformation cyclique soit formée d'un très grand nombre de cycles de Carnot, la relation 373 s'écrit:

$$\Sigma\frac{Q}{T} = 0 \quad \text{ou,} \quad \oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right) = 0 \tag{374}$$

D'une manière générale, pour tout système fermé, il existe une grandeur d'état extensive, appelée *entropie, S,* telle que pour toute transformation réversible, sa variation soit:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \tag{375}$$

L'entropie est fonction d'état, c'est-à-dire que ΔS ne dépend pas du chemin suivi pour atteindre l'état final à partir de l'état initial du systéme.

Pour une transformation irréversible, l'entropie augmente:

$$dS_{irrév} > 0 \tag{376}$$

Autrement dit, toute évolution spontanée de l'univers s'accompagne d'une augmentation de l'entropie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'augmentation d'entropie totale du système et de son environnement est en conséquence obligatoirement positive. En effet, l'entropie étant une fonction extensive, on peut écrire: $dS = dS_{système} + dS_{environnement}$ (377)

$$dS_{système} = dS_{irrév} + \delta Q/T \quad (378)$$

et par conséquent: $dS_{environnement} = - \delta Q/T$ (379)

puisque $\delta Q/T$ est simplement échangée entre le système et son environnement.

Alors: $dS_{total} = dS_{irrév} > 0$ (380)

Présentation statistique de l'entropie. Cette présentation a l'avantage de permettre la compréhension de la notion d'entropie.

Suppossons, par exemple, que nous ayons placé une certaine quantité de gaz dans un récipient séparé en deux parties égales par une cloison mobile et que ce gaz soit d'un côté de la cloison, l'autre étant vide. Si l'on enlève la cloison, le gaz se répand dans la totalité de la boîte, puisque l'état qu'il atteint est un état plus probable que ce initial, W; le nombre de microétats du gaz est plus grand quand le gaz occupe toute la boîte que lorsqu'il n'en occupe que la moitié.

On sait que l'évolution d'un systéme se fait dans le sens d'une augmentation de l'entropie et on constate aussi qu'il se fait dans le sens d'une augmentation du nombre de microétats W. L'entropie et le nombre de microétats croissent donc en même temps. Ceci suggère qu'il puisse exister une relation entre entropie et le nombre de microétats correspondant à un état donné du système: $S = f(W)$.

Pour mettre en évidence la nature de cette relation, il faut souligner que l'entropie est une grandeur extensive, donc qu'un système fait de la réunion de deux systèmes A et B, a une entropie : $S = S_A + S_B$ (381)

Si le système A est dans un état correspondant à W_A microétats et le système B est dans un état correspondant à W_B microétats, le système global correspond à W microétats:

$$W = W_A W_B \quad (392)$$

puisque chacun des microétats de A peut être associé à chacun de microétats de B:

En conséquence:

$$S(W) = S_A(W_A) + S_B(W_B) = S(W_A.W_B) \quad (393)$$

ce qui conduit à une fonction logarithmique:

$$S = k \ln W \quad (394)$$

où k est la constante de Boltzmann.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'entropie est donc l'expression, dans une échelle logarithmique, du nombre de microétats W correspondant à l'état du système, c'est-à-dire l'expression du nombre de façons d'arranger les différentes particules constituant le système étudié.

Nous pouvons dire qu'un système materiel isolé peut subir une évolution telle que:

-son énergie totale reste constante (le premier principe);

-son entroipe puisse augmenter (le second principe).

Ainsi, l'entropie peut être crée, mais ne peut jamais être détruite.

Variation de l'entropie accompagnant une transformation réversible

1.Pour une transformation réversible adiabatique, $\delta Q = 0$ et

$$\delta Q/T = dS = 0 \text{ ou } \Delta S = 0 \tag{395}$$

2.Pour une transformation réversible isotherme d'un gaz parfait, on peut écrire:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}; \quad dT = 0$$

Comme $dU = C_V dT$, la variation de l'entropie s'écrit:

$$dS = \frac{pdV}{T} = R\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{396}$$

3.Dans un processus isochore, C_V = constant et $dV = 0$. On obtient ainsi:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} \tag{397}$$

relation qui, pour une mole de gaz parfait, s'écrit:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{398}$$

4.Pour une transformation réversible isobare, $dp = 0$, et pour les gaz parfaits, on peut écrire:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU + d(pV)}{T} = \frac{dH}{T} = C_p \frac{dT}{T} \tag{399}$$

ou

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{400}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans le cas général, on peut choisir deux des trois variables p, V et T. Lorsque ces variables sont V et T, la pression est éliminée à l'aide de l'équation des gaz parfaits et on écrit:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \tag{401}$$

Pour C_V = constante, la relation devient:

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{402}$$

Lorsque les variables choisies sont la pression et le volume:

$$\Delta S = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - C_V \ln\frac{p_2}{p_1} \tag{403}$$

Pour la pression et la température comme variables, on trouve:

$$\Delta S = C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{404}$$

Le troisième principe de la thermodynamique

Les relations précédentes permettent la détermination des variations de l'entropie d'un système, mais non les valeurs absolues de cette grandeur.

Le troisième principe, formulé par W. Nernst (1906), postule que *l'entropie de toutes les substances cristallisées est la même à zéro absolu, elle étant nulle à cette température.*

D'après ce troisième principe il est donc possible d'obtenir les entropies absolues des composés chimiques à l'aide des mesures calorimétriques.

Pour un composé cristallisé, il est alors valable la relation:

$$S_{(T)} - S_{(0K)} = \int_0^T \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rév} = S_{(T)} \tag{405}$$

Si l'échauffement de la phase cristallisée se fait de manière réversible et isobare, on peut écrire:

$$S_{(T)} = \int_o^T C_p \frac{dT}{T} = \int_o^T C_p d(\ln T) \tag{406}$$

S'il y a changement de phase, il faut ajouter une entropie supplémentaire due à la transition (Figure 130).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

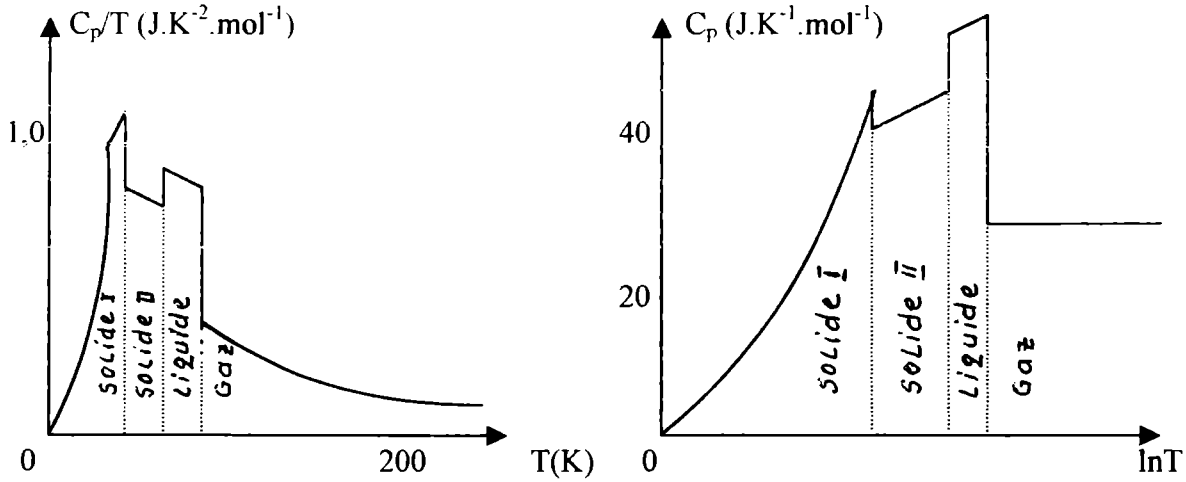


Figure 130. Diverses transitions d'état

En fait, le zéro absolu est inaccessible; il faut donc opérer par l'extrapolation des résultats.

Condition d'équilibre stable d'un système thermodynamique

Potentiels thermodynamiques

Appliquons les deux premiers principes de la thermodynamique à une transformation à laquelle est soumis un système fermé, formé de plusieurs constituants, à une seule phase.

S'il n'y a pas de variation de composition chimique, l'état du système dépend des variables: T ou S; p ou V. De plus, nous réalisons la transformation de façon isotherme.

Le second principe de la thermodynamique nous impose: $dS \geq 0$.

On a alors: $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ou $TdS > \delta Q$ (407)

Conformément au premier principe: $\delta Q = dU - \delta W$.

δW représente le travail total, égal à la somme du travail du volume, -pdV, et le travail util, $\delta W'$: $\delta W = -pdV + \delta W'$ (408)

La relation (407) devient ainsi:

$$TdS - dU + \delta W > 0$$

$$TdS - dU - pdV + \delta W' > 0 \quad (409)$$

Si le processus est réalisé seulement avec du travail de volume, $\delta W' = 0$ et la relation (409) s'écrit: $TdS - dU - pdV > 0$

ou $dU - TdS + pdV < 0$ (410)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Transformation isotherme effectuée à volume constant

Dans ce cas, $dT = 0$ et $dV = 0$ et la relation (410) devient:

$$dU - TdS < 0 \quad \text{ou} \quad dU - d(TS) + SdT < 0 \qquad (411)$$

soit: $$d(U - TS) < 0 \qquad (412)$$

Si $\delta W' \neq 0$, conformément à la relation (409), on a:

$$d(U - TS) < \delta W' \qquad (413)$$

ou, à l'équilibre: $d(U - TS) = \delta W'$ (414)

U et S étant des grandeurs d'état et T une constante, la quantité (U – TS) est une grandeur d'état. d(U – TS) est donc une différentielle exacte. (U – TS) = F est appelée *énergie libre* et représente un potentiel isotherme-isochore.

On observe que l'énergie interne d'un système se compose de l'énergie libre F, égale au travail utile pour les processus réversibles et l'énergie liée TS, qui ne peut pas être transformée en travail.

D'une manière générale, tenant compte des relations 412 et 414, on peut écrire:

$$d(U - TS) \leq 0 \text{ ou } dF \leq 0 \qquad (415)$$

La variation de l'énergie libre accompagnant une réaction chimique effectuée de façon monothrope et isochore, est négative.

2.Transformation isotherme effectuée à pression constante

Pour une réaction effectuée de façon monothrope et isochore, $dp = 0$ et $dT = 0$. On a alors: $$\delta Q = dU + pdV = dU + d(pV) - Vdp = d(U + pV) = dH \qquad (416)$$

et la relation 412 devient:

$dH - TdS < 0$; $dH - d(TS) + SdT < 0$; $dT = 0$ et on obtient:

$$d(H - TS) < 0 \qquad (417)$$

H – TS = G est appelée *enthalpie libre* et représente un potentiel isotherme – isobare.

En général: $$dG \leq 0 \qquad (418)$$

La variation d'enthalpie libre accompagnant une réaction monothrope à pression constante est négative.

L'énergie libre et l'enthalpie libre apparaissent ainsi comme des fonctions potentielles (on les appelle *potentiels thermodynamiques).*

L'étude de ces fonctions revêt pour les chimistes un intérêt capital: si tout au long du "chemin réactionnel" l'énergie libre F, ou l'enthalpie libre G, suivant le cas, sont des fonctions

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

décroissantes, la réaction pourra se poursuivre. Dans le cas contraire, si F ou G sont croissantes, la réaction est impossible.

Si, par contre, l'énergie libre ou l'enthalpie libre présente un minimum, la réaction s'arrêtera, car elle s'éloignera de ce minimum dans un sens ou dans l'autre en provoquant une augmentation de F ou de G, ce qui est impossible; le système a donc atteint alors une position *d'équilibre stable.* Cette position est caractérisée par dF = 0 ou dG = 0, suivant qu'on a affaire à une réaction monothrope à volume constant ou à une réaction monothrope à pression constante.

La variation des potentiels thermodynamiques

On a vu qu'il est très important d'étudier les variations de l'énergie libre ou de l'enthalpie libre d'une réaction, car elles nous indiquent si la réaction pourra se produire.

Pour savoir calculer les variations d'enthalpie libre d'une réaction, qui ne sont d'autres que des différences d'enthalpies libres de l'ensemble des réactifs et de l'ensemble des produits de la réaction, en quantités connues (réactifs) ou mesurables par analyse (produits), il faut d'abord savoir calculer l'enthalpie libre d'une substance quelconque, solide, liquide ou gazeuse en fonction de la pression et de la température.

Nous commencerons donc par étudier l'influence sur l'énergie libre et sur l'enthalpie libre des variables susceptibles de leur modifier les valeurs.

Pour un système de *composition invariable* (pas de réaction chimique en son sein), l'énergie libre est fonction du volume et de la température:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \qquad (419)$$

et l'enthalpie libre est fonction de la pression et de la température:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \qquad (420)$$

Tenant compte que: F = U – TS et G = H - TS , on obtient:

$$dF = dU - TdS - SdT \qquad (421)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \qquad (422)$$

En sachant que: dU = TdS – pdV, les relations 420 et 422 deviennent:

$$dF = -SdT - pdV \qquad (423)$$

$$dG = -SdT + Vdp \qquad (424)$$

En comparant la relation 423 avec la relation 419 on a:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \tag{425}$$

et

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{426}$$

et la relation 424 avec la relation 420 on a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{427}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{428}$$

Les relations 425-428 nous permettent d'écrire:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{429}$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{430}$$

Les deux dernières relations sont connues sous le nom de *relations de Gibbs-Helmholtz.*

La variation d'enthalpie libre ΔG attachée à une transformation est par définition la différence entre l'enthalpie libre du système après et son enthalpie libre avant la transformation $\Delta G = G_F - G_I$.

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{431}$$

En intégrant l'équation 427, on obtient:

$$G_T^0 = G_{298}^0 - \int_{298}^{T} S^0 dT \tag{432}$$

ou pour la relation 428:

$$\Delta G = G_F - G_I = \int_{p_I}^{p_F} V(p)dp \tag{433}$$

Dans le cas des solides et des liquides dont l'expérience montre que le volume dépend peu de la pression (ils sont presque incompressibles), on peut poursuivre l'intégration jusqu'au bout, en négligeant ces très faibles variations:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G \approx V(p_F - p_I) = V\Delta p \qquad (434)$$

Le calcul numérique de ce produit montre qu'il est très faible, pratiquement négligeable pour les variatios de pression habituelles. On écrira donc généralement pour une phase condensée (solide ou liquide):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \approx 0 \text{ soit } G(T,p) \approx G^0(T) \qquad (435)$$

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation 433 s'écrit:

$$G_F - G_I = nRT\int_{p_I}^{p_F}\frac{dp}{p} = nRT\ln\frac{p_F}{p_I} \qquad (436)$$

Si l'on choisit la pression de référence p^0 comme p_I, l'enthalpie libre du gaz à la pression p et à la température T, on a:

$$G(p,T) = G^0(T) + nRT\ln\frac{p}{p^0} \qquad (437)$$

où $G^0(T)$ représente l'enthalpie libre de référence à la température T. Appliquée à n = 1 mole de gaz parfait, cette équation s'écrit:

$$\frac{G(p,T)}{n} = G_m(p,T) = G_m^0(T) + RT\ln\frac{p}{p_0} \qquad (438)$$

L'enthalpie libre molaire n'est pas une énergie, mais une énergie par mole. Compte tenu de son rôle important on lui a donné un nom spécial, à savoir, *potentiel chimique* μ. Pour une mole de gaz parfait: $\mu(p,T) = \mu^0(T) + RT\ln\frac{p}{p_o}$ (439)

Potentiel chimique

Envisageons comme système, un mélange de plusieurs constituants A_i, formant une seule phase. S'il n'y a pas variation de composition chimique dans un système fermé, l'état du système et donc l'énergie et l'enthalpie libre, ne dépendent que de deux variables: T et V ou T et p (relations 423 et 424).

Dans un système ouvert, on peut faire varier de façon arbitraire la quantité de matière n_i des constituants A_i, au nombre de C dans le mélange. On introduit ainsi C variables indépendantes supplémentaires de caractère extensif.

L'énergie libre et l'enthalpie libre dépendront de ces C variables nouvelles:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dF = -SdT - pdV + \int_{i=1}^{i=c} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq i} dn_i \qquad (440)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=c} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq i} dn_i \qquad (441)$$

La dérivée partielle du potentiel thermodynamique F ou G (et donc de U et H) par rapport à la quantité de matière du constituant A_i est appelé *potentiel chimique du constituant* A_i:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} \qquad (442)$$

De ces quatre définitions équivalentes, c'est la deuxième que nous utiliserons le plus souvent, car nous travaillons généralement en chimie à pression constante et à une température fixée.

Le potentiel chimique du constituant A_i d'un mélange homogène apparaît donc comme le taux de variation de l'énergie Gibbs du système monophasé quand on augmente de dn_i la quantité de matière du constituant A_i dans le mélange à température et pression constantes, la quantité de matière des autres constituants étant fixée.

Relation de Gibbs et Duhem. Tenant compte de la définition du potentiel chimique, l'enthalpie libre peut être écrite sous la forme:

$$G(T, p, n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_i n_i \mu_i \qquad (443)$$

En différentiant cette expression, on obtient:

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \qquad (444)$$

que l'on compare à l'expression:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \qquad (445)$$

d'où on déduit la *relation de Gibbs- Duhem:*

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \qquad (446)$$

Dans le cas particulier d'une transformation isotherme – isobare, elle s'écrit:

$$\sum_{i=0}^{i=c} n_i d\mu_i = 0 \qquad (447)$$

La définition de la fonction G nous permet d'écrire:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dG = \sum \mu_i dn_i \qquad (448)$$

relation valable pour une transformation isotherme et isobare.

Grandeurs molaires partielles. Influence de la température et de la pression sur les potentiels chimiques.

1.Influence de la pression. Pour traduire cette influence, il faut calculer la dérivée partielle:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_j}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \overline{V_i} \qquad (449)$$

Cette dérivée partielle est appelée *volume molaire partiel.* Elle mesure le taux de variation de la grandeur d'état extensive, volume du mélange, quand on augmente de dn_i la quantité de matière de constituant A_i à une température, pression et quantité de matière des autres constituants fixées.

2.Influence de la température. Calculons la dérivée partielle $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j}$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_j}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad (450)$$

soit: $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = -\overline{S_i} \qquad (451)$

$\overline{S_i}$ représente l'entropie molaire partielle du constituant A_i.

D'une façon générale, à toute fonction extensive X, on peut associer un grandeur partielle du constituant A_i, notée $\overline{X_i}$, égale à:

$$\overline{X_i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad (452)$$

Physiquement, $\overline{X_i}$ représente la variation de la fonction extensive X d'un système de très grande extension quand on ajoute une mole du constituant A_i. Le potentiel chimique est lui-même une grandeur molaire partielle: l'énergie de Gibbs molaire partielle. On peut alors écrire:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \overline{G_i} = \left(\frac{\partial (H - TS)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \overline{H}_i - T\overline{S_i} \qquad (453)$$

La relation 449 nous conduit:

$$d\mu_i = \overline{V_i} dp \qquad (454)$$

Par intégration entre la pression normale et p_i, on obtient:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \int_{p_0}^{p_i} \overline{V_i} dp \qquad (455)$$

où μ_i^0 est appelé *potentiel chimique de référence.*

Pour un gaz parfait dans un mélange idéal, la relation 455 s'écrit:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \qquad (456)$$

Pour $p_i = p_0$, on obtient: $\mu_i(T,p) = \mu_i^0$ (457)

Le potentiel chimique de référence est celui du gaz A_i seul à la température T sous la pression de référence p_0; c'est donc celui du corps pur A_i à l'état gazeux dans les conditions (T,p_0).

Nous pouvons exprimer le potentil chimique en fonction de la fraction molaire X_i du constituant A_i dans le mélange:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p = X_i p \qquad (458)$$

d'où: $$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0} + RT \ln X_i \qquad (459)$$

ou $$\mu_i(T, p, X_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln X_i \qquad (460)$$

Pour écrire l'état du système par la fraction molaire, nous pouvons donc utiliser un autre potentiel chimique de référence:

$$\mu_i^{0'}(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p}{p_o} \qquad (461)$$

qui dépend de la température et de la pression.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Equilibre chimique. Affinité chimique.

Pour un système hétérogène fermé, en absence de réactions chimiques, les conditions d'équilibre sont:

-égalité des pressions de chaque phase et uniformité de celle-ci au sein d'une phase pour assurer l'équilibre thermique;

-égalité des potentiels chimiques d'un constituant dans les différentes phases, pour assurer l'équilibre entre phases.

Supposons qu'il se produit dans le système une réaction chimique. Les variations des quantités de matière des constituants sont alors décrites par l'équation chimique:

$$a_1R_1 + a_2R_2 + \ldots \Leftrightarrow b_1P_1 + b_2P_2 + \ldots$$

où R_1, R_2, .. sont les réactifs et P_1, P_2,... sont les produits de la réaction et a_1, a_2, ... sont les coefficients stoechiometriques de la réaction.

On écrit la réaction plutôt sous la forme:

$$0 = (b_1P_1 + b_2P_2 + \ldots) - (a_1R_1 + a_2R_2 + \ldots)$$

soit $\sum \nu_i A_i = 0$, définissant ainsi les coefficints stoechimetriques algébriques ν_i ($\nu_i = +b_i$ pour les produits et $\nu_i = - a_i$, pour les réactifs).

Nous définissons un avancement de la réaction tel que:

$$d\lambda = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} \qquad (462)$$

$d\lambda$ varie de zéro (réaction nulle) à 1 (réaction totale).

En condition isothermes et isobares, la variation du potentiel themodynamique :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dX_i$$

est nulle à l'équilibre, c'est-à-dire:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\lambda = 0 \qquad (463)$$

$d\lambda$ étant différent de zéro. On peut écrire:

$$\sum \mu_i \nu_i = 0 \qquad (464)$$

La quantité $A = - \sum \nu_i \mu_i$ est appelée *affinité de la réaction chimique.*

On peut alors écrire les variations des fonctions d'état du système en utilisant l'affinité chimique:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dU = -pdV + TdS - A d\lambda$$

$$dH = Vdp + TdS - A d\lambda$$

$$dF = -pdV - SdT - A d\lambda$$

$$dG = Vdp - SdT - A d\lambda$$

Nous pouvons donc définir l'affinité chimique par:

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{p,S} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} \qquad (465)$$

Tenant compte de l'affinité chimique, le second principe de la thermodynamique peut être écrit sous la forme:

$$dS_{univers} = \frac{A}{T} d\lambda \geq 0 \qquad (466)$$

Cela implique que la variation du degré d'avancement de la réaction et l'affinité sont de même signe. Si l'affinité est positive, $d\lambda$ doit être aussi positif, c'est-à-dire que la réaction aura lieu de gauche à droite; si A est négative, $d\lambda$ doit être aussi, et la réaction aura lieu de droite à gauche.

Si l'affinité est nulle, le système est dans un état tel que l'entropie est maximale; le système chimique est en équilibre de point de vue de sa possibilité de réaction. La condition d'équilibre est donc:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = -\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \qquad (467)$$

Constante d'équilibre

Exprimons le potentiel chimique d'un constituant A_i sous la forme:

$$\mu_i = \mu_{i,k}^0 + RT \ln a_{i,k} \qquad (468)$$

où $a_{i,k}$ est l'activité relative du constituant A_i considéré dans la phase k. On peut écrire, d'une façon plus simple:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (469)$$

(μ_i^0 et a_i étant déterminés par la choix de la phase k).

La condition d'équilibre s'écrit:

$$A_{(T)}^0 = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = RT \sum_i \nu_i \ln a_i = RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} \qquad (470)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

où $A^0(T)$ est *l'affinité standard* de la réaction chimique à la température T, et $\mu_i^0(T)$ est *le potentiel chimique standard* du constituant A_i à la température T, soit encore:

$$\ln \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{A^0_{(T)}}{RT} = -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)}{RT} \tag{471}$$

Ainsi, on peut définir *la constante d'équilibre, K^0*, à température fixée, par:

$$RT \ln K^0 = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) = A^0_{(T)} \tag{472}$$

ou $$K^0 = \prod_i (a_i^{\nu_i}) \tag{473}$$

La dernière relation constitue l'expression la plus générale de la loi dite *d'action des masses* ou la loi de Guldberg et Waage.

Quand le système est hors d'équilibre à la température T, la quantité $Q = \prod_i (a_i^{\nu_i})$ n'est pas égale à la valeur de $K^0(T)$. Le système hors d'équilibre a une affinité:

$$A_{(T)} = A^0_{(T)} - RT \ln Q \tag{474}$$

La relation (472) conduit, pour la variation de l'enthalpie libre, à l'expression:

$$dG = -RT \ln K^0 + RT \ln Q \tag{475}$$

ou $$-RT \ln K^0 = \Delta G^0 \tag{476}$$

La relation (475) est appelée *isotherme de van't Hoff.*

On a établi que la constante d'équilibre K^0 ne dépend que de la température. Évaluons l'influence de celle-ci:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)}{RT}\right)$$

soit $$\frac{d}{dT} \ln K^0 = -\sum_i \frac{\nu_i}{R} \frac{d}{dT}\left(\frac{G_i^0(T)}{T}\right) = \sum_i \frac{\nu_i}{R} \frac{\bar{H}_i^0}{T^2} \tag{477}$$

d'où $$\frac{d}{dT}(\ln K^0) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{478}$$

Cette formule est appelée *isobare de van't Hoff.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il est évident que si $\Delta H^0 > 0$, c'est-à-dire si la formation d'un corps à partir des réactifs s'accompagne d'une absorption de chaleur, $d(\ln K^0)/dT > 0$, donc toute élévation de température provoque une croissance de la constante d'équilibre, et la quantité de produit augmente. Par contre, si $\Delta H^0 < 0$, lnK décroît lorsque la température s'élève. L'expérience démontre en effet que l'équilibre des réactions endothermiques se déplace par élévation de température dans le sens d'une augmentation de la quantité de produits de la réaction; l'équilibre des réactions exothermiques se déplace par élévation de température dans le sens d'une augmentation de la quantité des corps initiaux.

Ces considérations ont une énorme importance pratique. Une élévation de température, entreprise, par exemple, pour accélérer une réaction chimique, n'aura de sens que si l'on a pris en considération le déplacement de l'équilibre. Un échauffement exagéré dans le cas d'une réaction exothermique peut déplacer l'équilibre dans un sens indésirable. C'est notamment pour cette raison que l'on fait appel à des catalyseurs pour accélérer le déroulement d'une réaction exothermique (par exemple synthèse de l'anhydride sulfurique ou de l'ammoniac) dans des conditions où la valeur de la constante d'équilibre est encore suffisante pour assurer l'obtention du produit.

Dans certains cas, la variation standard d'enthalpie ΔH^0 est pratiquement constante dans un domaine de température, ce qui permet d'intégrer l'équation (478) sous la forme:

$$\ln K^0(T) = \ln K^0(T_1) - \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (479)$$

La représentation graphique de $\ln K^0$ en fonction de $1/T$ est alors une droite de pente $(-\Delta H^0/R)$. La valeur expérimentale de ΔH^0 est utilisée pour calculer la constante d'équilibre à diverses températures.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2. LA THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMÈS HÉTÉROGÈNES. LA RÈGLE DES PHASES

On dit qu'un système est *hétérogène* lorsqu'il comporte plusieurs phases. Des exemples en sont donnés par les systèmes: un sel cristallin et sa solution saturée, glace et vapeur d'eau, eau liquide et vapeur d'eau.

On appelle phase, en thermodynamique, un milieu continu (c'est-à-dire dont les propriétés physiques en chaque point sont des fonctions continues de ce point) qui est particularisé par les trois restrictions suivantes:

-il est homogène: son volume massique est le même en tout point, ainsi que sa composition (puisse varier dans le temps si la phase est sujette à des réactions chimiques); de même, la température y est uniforme;

-la vitesse de chacun de ses points, rapportée à un trièdre d'axes convenablement choisi, est nulle;

-il n'est soumis, de point de vue mécanique, à aucune force extérieure à distance. On note ici les phases par φ.

Le nombre maximum de facteurs d'équilibre dont on peut choisir arbitrairement (dans un domaine d'existence de la classe d'équilibre) et simultanément la valeur sans modifier la classe de l'équilibre, est appelée variance. Elle sera notée par v.

On appelle nombre de constituants, k, le nombre maximum des espèces chimiques dont les concentrations sont des variables indépendantes.

W. Gibbs (1878) a établi une règle permettant le calcul de la variance d'un système à k constituants, répartis dans φ phases. Lorsqu'un système est en équilibre (thermique, mécanique et chimique), on a pour chacune de ses phases contenant k constituants indépendants:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = 0 \qquad (480)$$

S et V sont des fonctions des deux variables p, T et de l'ensemble des k potentiels chimiques μ, s'il y a k constituants. Pour chaque phase présente, il y a donc $(k + 2)$ variables. Mais toutes ces variables ne sont pas indépendantes pour les φ phases du système à équilibre: on a, en effet, φ équations analogue à la précédente, une par phase. Le nombre de variables est ainsi le nombre de degrés de liberté du système que l'on peut choisir arbitrairement, sans que

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cela entraîne une modification du nombre de phases présentes pour un nombre donné de constituants. Elle est égale à:

$$v = k + 2 - \varphi$$

ou $$v + \varphi = k + 2 \qquad (481)$$

Cette relation traduit *la règle des phases,* due à W. Gibbs.

Systèmes à un seul constituant

Le diagramme de phases du système eau liquide – glace - vapeur d'eau est représenté dans la figure 131.

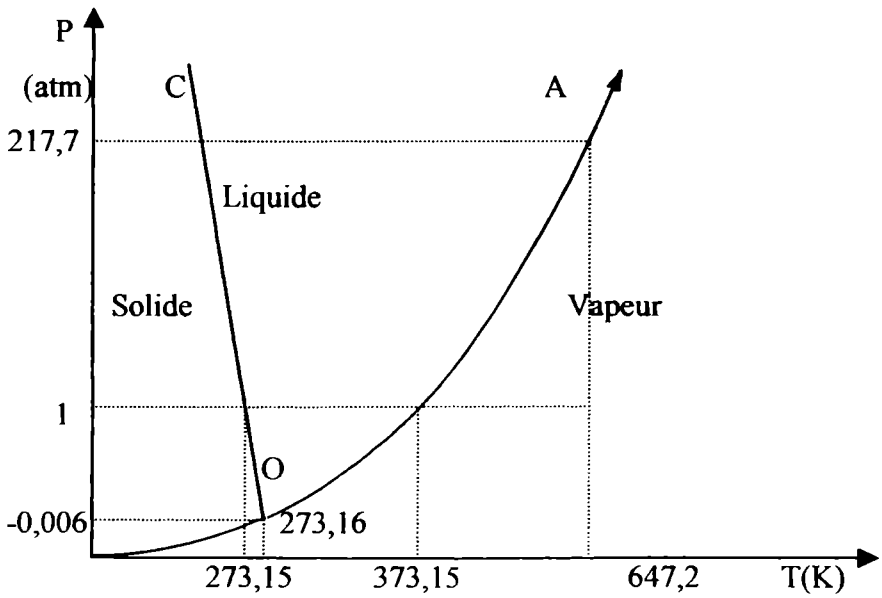


Figure 131. Diagramme de phases de l'eau

Un système constitué d'une seule phase et un seul constituant est *bivariant* conformément à la règle des phases: v = 1 – 1 + 2 = 2, ce qui signifie qu'on peut choisir deux variables indépendantes (température et pression), sans que l'état du système se modifie.

À l'équilibre entre deux phases (c'est-à-dire les états représentés par les courbes), le systéme est *monovariant,* ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule variable indépendante; la température, par exemple, peut être choisie arbitrairement, les autres grandeurs (la pression, par exemple) sont alors imposées.

Au point triple, il y a trois phases: glace-eau liquide-vapeur d'eau qui coexistent en équilibre, et la variance du système est alors égale à: v = 1 + 2 – 3 = 0. La température et la pression sont ici imposées, elles ayant une valeur unique; le système est *invariant.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Systèmes à deux constituants

1. Équilibre liquide-solide avec absence de miscibilité entre solides.

Les liquides étant supposées miscibles, le mélange ne peut être que monophasé; les solides étant non miscibles, les phases solides ne peuvent être que leurs constituants purs. On peut obtenir un diagramme comme celui présenté dans la figure 132 (a et b).

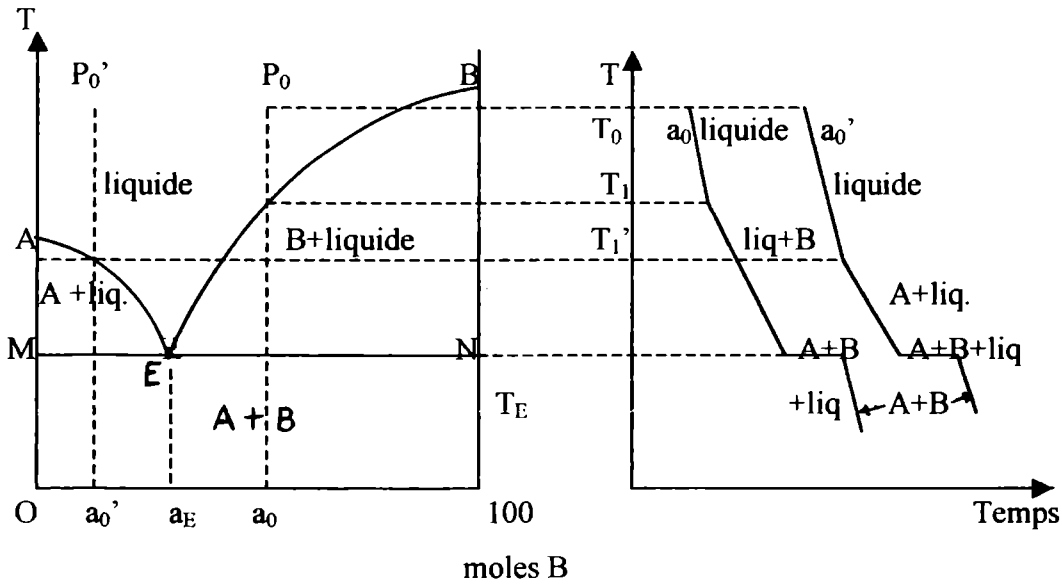


Figure 132. Diagrammes de phases pour le système benzène – naphtalène

Considérons le refrodissement d'un liquide de composition a_0 (point P_0), à partir de la température initiale T_0. Le premier cristal de B pur se dépose à la température T_1. À la température T_E apparaît une deuxième phase solide: cristaux de A pur. Tant que coexistent les trois phases, la température reste égale à T_E. Elle descend à nouveau après disparition de la dernière goutte de liquide.

Considérons le liquide de composition a_0' (point P_0'). La courbe d'analyse thermique est du même type (Figure 132b). Les premiers cristaux qui apparaissent, à la température T_1', sont des cristaux de A pur. Considérons le liquide de composition a_E. Les deux phases solides apparaissent simultanément au cours de son refroidissement. Le point E s'appelle *point eutectique*, ou eutectique (c'est-à-dire éthymologiquement qui fond "bien", facilement: $T_E < T_A$ et $T_E < T_B$). Les cristaux de A et B se déposent simultanément; il se forme un enchevêtrement de microcristaux de A et de B qui constitue le mélange eutectique. La cristallisation de l'eutectique se produit de la même façon que celle d'un corps pur, mais

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'observation micrographique permet de constater qu'il y a enchevêtrement de deux sortes de cristaux (l'influence de la pression étant ici quasi négligeable).

Citons comme exemple de ce type, le système eau-chlorure de sodium, dont les propriétés sont utilisées pour faire fondre la glace en hiver sur les routes (Figure 133).

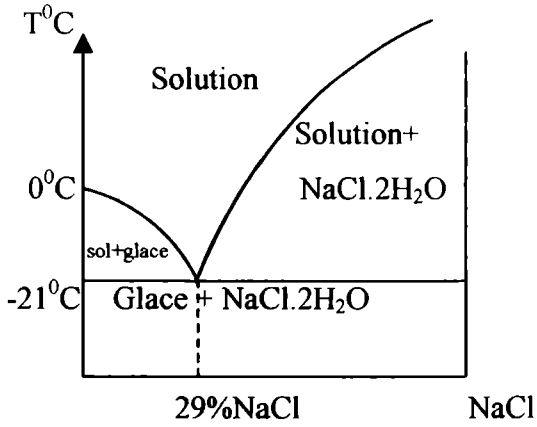


Figure 133. Diagramme pour le système eau-NaCl

Pour que le système puisse tendre vers cette température (T_E = - 21⁰C), qui est la température d'équilibre des trois phases (glace, sel, solution saturée), il y a fusion de la glace et dissolution du sel, c'est-à-dire, un phénomène endothermique. L'abaissement de la température s'effectue jusqu'à la disparition d'un des solides, la glace, dans notre cas.

2. Équilibre liquide-solide avec miscibilité partielle.

Le système Sn-Pb est représenté dans la figure 134. L'eutectique E correspond à un équilibre à trois phases, les phases en équilibre avec le liquide étant des solutions solides et non les constituants purs.

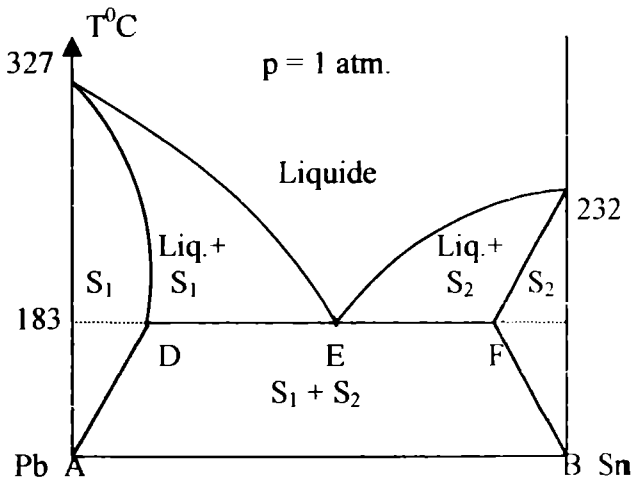


Figure 134. Diagramme pour le système Pb-Sn: S_1 – solution solide de B en A; S_2 – solution solide de A en B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La solubilité partielle des solides se produit souvent lorsque les atomes d'un constituant peuvent se loger dans des sites interstitiels du réseau du constituant prédominant; ce phénomène limite la composition des solutions solides. Les alliages sont appelés *alliages interstitiels*. C'est le cas du système fer-carbone.

3. Équilibre solide-liquide avec formation d'une solution solide.

Un exemple d'un tel système est celui du cuivre- nickel, dont le diagramme d'équilibre est représenté dans la figure 135.

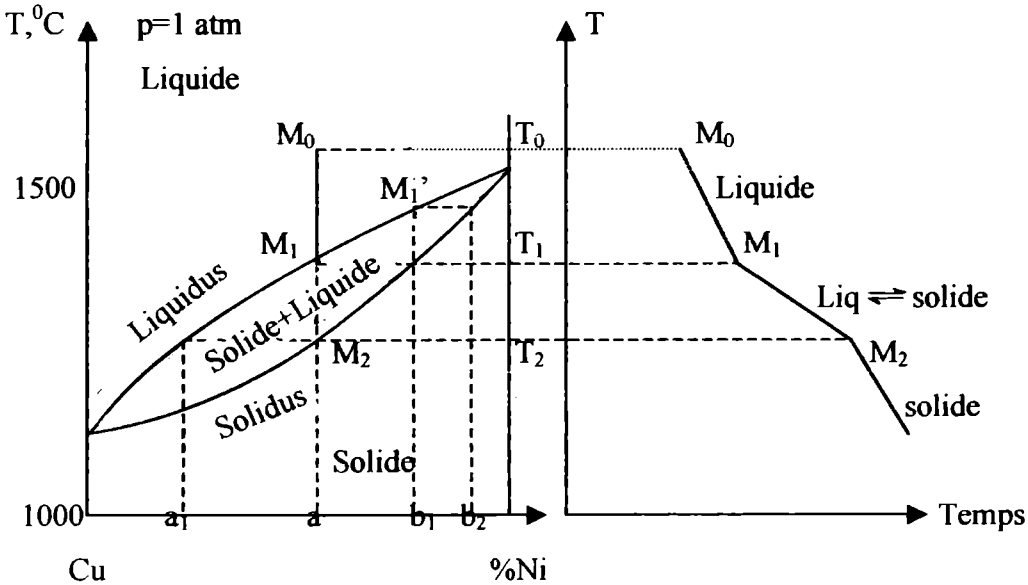


Figure 135. Diagramme de phases pour le système Cu- Ni

Refroidissons un système de composition a (point M_0), liquide monophasé à deux constituants. À la température T_1 se dépose le premier cristal de solide de composition b_1. La température continue à diminuer, liquide et solide s'enrichissent tous deux en cuivre. À la température T_2, disparaît la dernière goutte de liquide de composition a_1.

Pour le système Au-Cu (Figure 136), il existe un point M appelé *point indifférent* tel qu'un mélange de composition X_M a une fusion analogue à celle d'un corps pur, c'est-à-dire fond à température constante.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

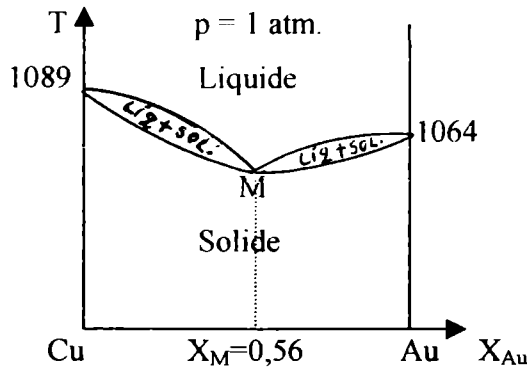


Figure 136. Diagramme pour le système Au-Cu

4. Équilibre liquide-solide avec formation des composés définis. Il peut arriver que les deux constituants A et B forment un composé solide défini A_nB_q = C. Si les deux constituants ne sont pas miscibles en état solide et la réaction de formation de C est stable, il y aura juxtaposition de deux diagrammes avec eutectique (Figure 137).

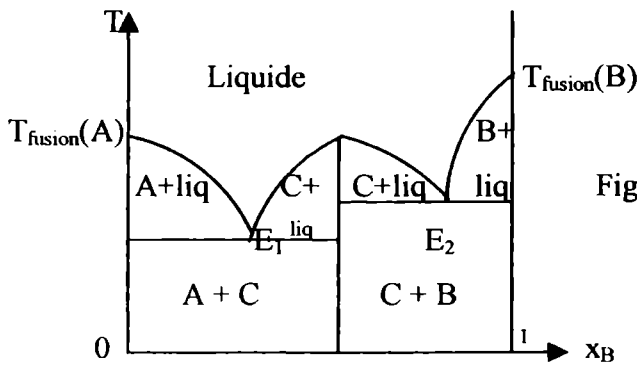


Figure 137. Diagramme de phases avec formation d'un composé AB_2

Un système peut donner naissance à plusieurs composés définis. Un exemple est le système eau-chlorure de fer(III) (Figure 138).

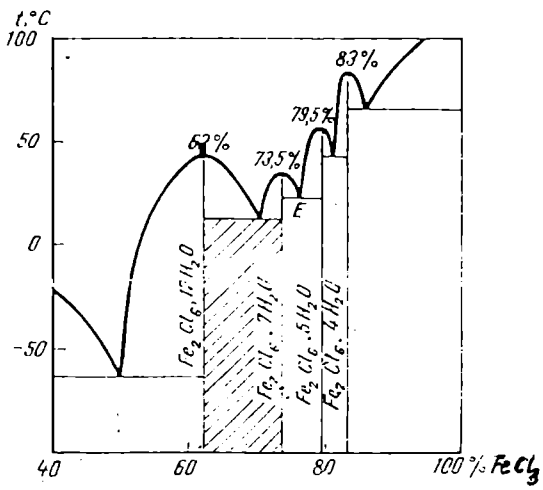


Figure 138. Diagramme de phases pour le système H_2O-$FeCl_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.Équilibre liquide-vapeur avec miscibilité totale des liquides et qui ne présentent pas d'azéotrope.

Le diagramme d'équilibre pour un tel système (par exemple, eau-méthanol) est représenté dans la figure 139.

En chauffant un mélange liquide de composition a à la température T, on obtient un liquide de composition a_1 (point M_1) plus riche en composé B, et de la vapeur de composition a_2 (point M_2) plus riche en composé A que le liquide initial.

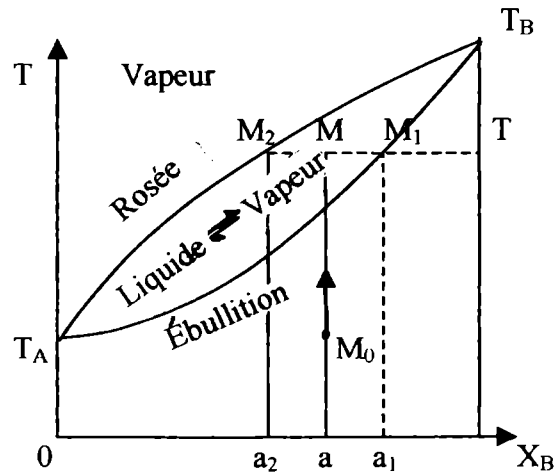


Figure 139. Diagramme pour le système eau-méthanol

La distillation permet la séparation des composants d'un tel mélange (Figure 140).

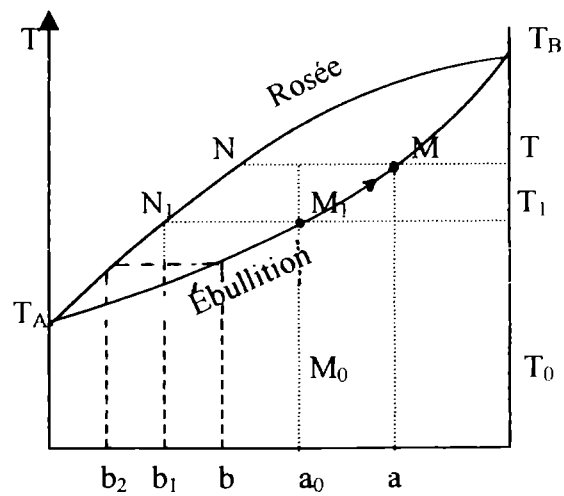


Figure 140. Diagramme pour une distillation simple

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La distillation simple est une vaporisation par ébullition avec condensation de la vapeur formée. Dans le ballon est placé un liquide à deux constituants A et B (point M_0, composition a_0; température T_0), le système étant supposé sans azéotrope. Le ballon est chauffé; l'ébullition commence à la température T_1; la vapeur qui se condense a la composition b_1 (point N_1). Si nous arrêtons le chauffage à la température T, le liquide restant dans le ballon est de composition *a*; il est plus riche en B que le liquide initial. La dernière goutte qui vient se condenser dans le distillat est de composition *b*; le distillat de composition entre b_1 et *b* est plus riche en A (composé plus volatil) que le liquide initial. Le système n'est pas fermé; au fur et à mesure que la distillation progresse, nous éliminons la vapeur formée par condensation.

Le système n'évolue pas à titre moyen constant; la composition suit la courbe d'ébullition depuis M_1. Nous pouvons donc en poursuivant la distillation à des températures supérieures, atteindre un titre de liquide voisin de 0 en A pour une température voisine de T_B. Le liquide est plus riche en B que le liquide initial, le distillat est donc plus riche en A que le liquide initial. Il n'est pas possible d'extraire le liquide A (le composé le plus volatil par distillation simple. Il faudra recommencer les opérations, c'est-à-dire faire de la distillation fractionnée.

6. Équilibre liquide-vapeur avec miscibilité totale des liquides et qui forment un azéotrope.

Les mélanges éthanol-benzène et eau-éthanol ont un azéotrope à minimum de température (Figure 141).

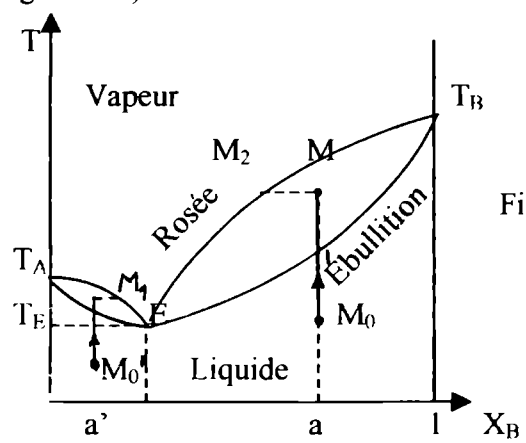


Figure 141. Diagramme liquide-liquide miscibles avec azéotrope

Si le liquide initial (point M_0) est moins riche en A que l'azéotrope, la vapeur sera plus riche en A que le liquide initial; si le liquide initial est plus riche en A que l'azéotrope (point M_0'), la vapeur sera moins riche en A que le liquide initial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un système de composition azéotropique (point E) a une température d'ébullition T_E fixée à pression constante. Il se comporte comme un corps pur.

Les mélanges acétone-trichlorométhane ou eau-acide chlorhydrique ont un azéotrope à maximum de température (Figure 142).

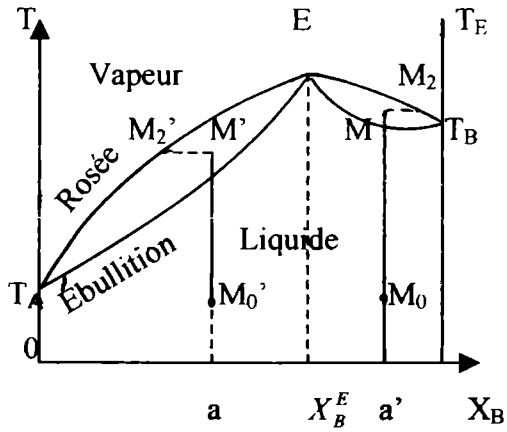


Figure 142. Diagramme de phases pour le système H_2O-HCl

Si le liquide initial (point M_0) est moins riche en A que l'azéotrope, la vapeur sera moins riche en A que le liquide initial; si le liquide initial (point M_0') est plus riche en A que l'azéotrope, la vapeur sera plus riche en A que le liquide initial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAPHIE

1. Arnaud P., *"Cours de chimie physique"* –3^{e} édition, Ed. Dunod, Paris, 1993
2. Bouffier P., *"Problèmes d'atomistique-structure des molécules"*, Ed. Dunod, Paris, 1971
3. Brady J. M. et Humiston G. E., *"General Chemistry; principles and structure"*- 3 th ed., New York, 1982
4. Dragulescu C., Petrovici E., *"Introducere in chimia anorganica moderna"*, Ed. Facla, Timisoara, 1973
5. Emschwiller G., *"Chimie physique"*, Presses Universitaires de France, Tomes I, II et III, 1966
6. Huheey J. E., Keiter E. A. et Keiter R. L., *"Chimie Inorganique"*, traduit de l'anglais par Pousse A. et Fischer J., Ed. De Boeck-Université, Bruxelles, 1996
7. Imreh I., *"Cristalografie"*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1966
8. Ketelaar J. A. A., *"Liaisons et propriétés chimiques"*, Ed. Dunod, Paris, 1960
9. Laffitte M. et Rouquérol F., *"La réaction chimique. Aspects structuraux et thermodynamiques"* , Tome I, Ed. Masson, Paris-Milan-Barcelone-Bonn, 1991
10. Marcu G., Brezeanu M., Bâtca A., Bejan C., Catuneanu R., *"Chimie anorganica"*, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1981
11. Morlaës P. et Morlaës J. C., *"Structure de la matière"*, Ed. Vuibert, Paris, 1990
12. Morlaës P. et Morlaës J. C., *"Thermodynamique chimique"*, Ed. Vuibert, Paris, 1990
13. Murgulescu I. G., *"Introducere in chimia fizica"*, vol. I, 1, Ed. Academiei RSR, Bucuresti, 1976
14. Murgulescu I. G., Sahini V. Em., *"Introducere in chimia fizica"*, vol. I, 2, Ed. Academiei RSR, Bucuresti, 1978

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

15. Negoiu D., *"Tratat de chimie anorganica"*, vol. I, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1972

16. Negoiu D., Negoiu M.,*"Structura combinatiilor anorganice"*, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1987

17. Nicolaiev L., *"Chimie moderne"*- 2^{e} édition, Ed. MIR-Moscou, 1974

18. Phillips C. S. G., Williams R. J. P., *"Chimie minérale"* , Tome I, Ed. Dunod Université Paris, 1971

19. Sherman A., Sherman S., Russikoff L., *"Basic Concepts of Chemistry"*- 4 th ed, Boston, Dallas, Geneva, 1988

VERIFICAT 2007

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda 774
la Tipografia Editurii Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

89.800

ISBN 973-575-519-X

Lei 89800

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro